ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

BAND 146

MIT 146 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1930 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

Wilh

J. E

Ludw

P. I

KURT
ROBE

Eastr

F. I

J. E

J. E

A. I

I. L

A. H
A. H
L. D
KAR

M. C

F. I

Ma

Kar

E.

Inhalt von Band 146.

Heft 1.

Ausgegeben im Januar 1930. Seite

Bücherschau.

Heft 2.

Ausgegeben im Januar 1930.

Bücherschau.

Heft 3 und 4.

Ausgegeben im Februar 1930.

a. L H.

Über die Stabilität des Submikrons.

II. Kristallösung und Kristallbildung.

Von

Wilhelm v. Behren und **J. Traube.**

(Aus dem Kolloidchemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Charlottenburg.)

(Mit 42 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 10. 29.)

Ultramikroskopische Beobachtungen über die Auflösung und Bildung von Kristallen in bzw. aus verschiedenen Lösungsmitteln. Besprechungen der Ergebnisse vom Standpunkte der SMEKALschen Theorie aus. Betrachtungen über die Stabilität der Submikronen.

In Fortsetzung einer Arbeit, welche unter dem Titel „Über die Stabilität des Submikrons“, Kristallzersetzung, Kristallbildung und Emulsionenbildung[1]) von uns veröffentlicht wurde, hat der eine von uns, v. BEHREN (in seiner Doktordissertation), eine grosse Reihe weiterer ultramikroskopischer Beobachtungen in bezug auf Kristalllösung und Kristallbildung ausgeführt, welche mancherlei neue Gesichtspunkte ergaben und welche gelegentlich eines Vortrags auf der diesjährigen Tagung der Bunsen-Gesellschaft in Berlin durch Photos und einen durch die liebenswürdige Unterstützung von Prof. SIEDENTOPF in Jena aufgenommenen Film veranschaulicht wurden. Es wurde ganz kurz hierüber in einem Referat[2]) berichtet.

Wir möchten hier die neuen Ergebnisse in einer Anzahl tabellarischer Zusammenstellungen veröffentlichen und durch eine Anzahl verhältnismässig gut gelungener Photos erweitern. Theoretische Betrachtungen erfolgen am Schluss der Mitteilungen.

I. Ausführung der Versuche.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir zu besonderem Danke verpflichtet durch die Überlassung eines vortrefflichen Zeissschen Ultramikroskops mit dem verschiedensten Zubehör. Insbesondere wurde uns auch ein vortreffliches Phoku, sowie für kinematographische Aufnahmen ein Kinamo zur Verfügung gestellt.

Eine Uhrwerkbogenlampe von 15 Amp. brachte die gewünschte Aufhellung des Dunkelfeldes, ein beweglicher grosser Kreuztisch gestattete genaue Einstellung

[1]) Z. physikal. Chem. (A) **138**, 85. 1928. [2]) Z. Elektrochem. **35**, 626. 1929.

auch einer früher beobachteten Stelle verschiedener Präparate, was für länger dauernde Kristallisationsprozesse von Bedeutung ist. Die Vergrösserung war die für Dunkelfeldbeobachtung (bei einer Grenze der num. Apertur von 1·05) höchstmögliche bzw. zweckmässige von 1200. Ausserdem gestattete uns die Verwendung einer Glycerinimmersion mit Irisblende (Vergrösserung 60fach, num. Apertur 1·0), sowie die SZEGVARYsche Azimutblende eine gute Einstellung des Dunkelfeldes.

Wählt man nur möglichst dünne Präparate zur Untersuchung, so kann man auf diese Weise die bei Kristallen ausserordentliche Störung durch Lichtreflexe an den Kristallkanten vermeiden bzw. stark einschränken.

Es sei darauf hingewiesen, dass die photographischen Aufnahmen den Wert der gemachten Beobachtungen keineswegs voll ersetzen können. Das notwendige starke Abblenden des Gesichtsfeldes bedeutet eine Schwächung der Lichtintensität, die dadurch oftmals unterhalb der Empfindlichkeit der photographischen Platte liegt, besonders dann, wenn durch die lebhafte BROWNsche Bewegung der kleinen Teilchen die Belichtungszeit auf etwa $^1/_{10}$ Sekunde beschränkt werden muss. Aus diesem Grunde wird die photographische Wiedergabe doch bei weitem nicht so schön, wie die wirklich gemachten Beobachtungen. Sehr schwierig werden die Aufnahmen dann, wenn kleine Teilchen durch grössere Kristalle so abgedeckt sind, dass sie als äusserst lichtschwache Pünktchen zwar dem Beobachter noch sichtbar sind, aber nicht mehr auf die photographische Platte gelangen. Herrn Prof. SIEDENTOPF waren wir zu ganz besonderem Dank verpflichtet, dass er dem einen von uns (v. BEHREN) gestattete, unter seiner Mithilfe in Jena einige photographische und insbesondere Filmaufnahmen der beobachteten Phänomene zu machen. Unter Benutzung einer wassergekühlten 50-Amp.-Bogenlampe und einer technisch vollkommenen DEBRIE-Filmkamera gelang es, die Schwierigkeiten in der Belichtung zu beheben. Leider war die Zeit, welche uns in Jena zur Verfügung stand, zu kurz, um alle Schwierigkeiten zu beseitigen.

Bei scharfer Beobachtung usw. kommt es darauf an, nur möglichst dünne Präparate zu verwenden. Aus diesem Grunde kommen dafür nur äusserst feine Mikrokriställchen in Frage. Zu diesem Zwecke kann man die Zeissschen Quarzkammern, die nur einige Schichtdicken zulassen, mit durchlochten Deckgläsern benutzen. Man muss natürlich die Einstellung der Präparate so vornehmen, dass man einen für die Beobachtung geeigneten Kristall in das Gesichtsfeld bekommt. Dadurch gehen aber die ersten Augenblicke für die Beobachtung der Reaktion verloren, was gerade bei leichtlöslichen Substanzen naturgemäss stark störend wirkt. Es ist daher notwendig, jede Strömung im Gesichtsfeld zu vermeiden, auch jede Lagenveränderung des vorher beobachteten Kriställchens. Aus diesem Grunde wäre es vielleicht zweckmässig gewesen und besonders für Aufnahmen, deren genaue Einstellung immer einiger Zeit bedarf, sehr wichtig, eine besonders für diese Zwecke konstruierte Kammer zu bauen, die die gewünschte Dicke besitzt und zur Vermeidung jeder Verdampfung fest nach aussen abschliesst. Es ist klar, dass dieser Faktor und der der äusserst geringen Volumina bei Anwendung starker Bogenlampen eine grosse Rolle spielt. Ausserdem wäre die Kammer mit zwei Kapillaren zu versehen. Man würde Substanz in die Kammer bringen, sie zur Verdrängung der Luft mit einem indifferenten Lösungsmittel füllen, für den Versuch fertig einstellen und durch eine Kapillare mit Hilfe eines Mikromanipulators die zunächst verwandte Flüssigkeit durch die reagierende verdrängen. Dabei wäre natürlich

Bedingung, dass die beiden Flüssigkeiten wenig oder nicht miteinander mischbar sind. Versuche nach dieser Richtung konnten leider aus Mangel an Mitteln nicht ausgeführt werden. Wir halten es aber für zweckmässig, auf die experimentellen Schwierigkeiten ausführlicher hinzuweisen, die sich einer exakten Wiedergabe der Versuche entgegenstellten. Ganz gewiss könnten weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet noch erhebliche Fortschritte bringen.

II. Die Auflösung von Kristallen.

Die zu den Versuchen verwendeten Substanzen wurden zunächst durch Umkristallisieren soweit wie möglich gereinigt. Man pulverisiert sie entweder im Mörser oder sucht durch Ausgiessen eines Tropfens der übersättigten Lösung auf eine saubere Glasplatte möglichst kleine Kristalle zu erhalten. Die Lösungsmittel werden durch vorherige Prüfung unter dem Ultramikroskop auf ihre Reinheit untersucht und am besten in verschlossenen Gefässen aus Jenaer Glas aufbewahrt. Die Objektträger und Deckgläschen werden mit Alkohol, Xylol und Chromschwefelsäure möglichst weitgehend gereinigt, Quarzkammern ausserdem vor jedem Versuch gut ausgeglüht. Am zweckmässigsten verwendet man auch für gewöhnliche Versuche seitlich durchbohrte Deckgläschen, durch die man nach ungefährer Einstellung des Mikroskops die Reaktionsflüssigkeit aus einer möglichst feinen Kapillare zufliessen lässt. Für Aufnahmen verwendet man Quarzkammern mit ebensolchen durchbohrten Deckgläschen. Sehr wesentlich ist die Beobachtung nach erfolgter optischer Einstellung. Wenn die Reaktion nicht gerade augenblicklich verläuft, so kann man dieser Bedingung bei einiger Übung unter den schon im vorigen Teil der Arbeit gemachten Einschränkungen auch auf obigem Wege einigermassen nachkommen.

Es kam nun darauf an, die bereits früher gemachten Beobachtungen an einer möglichst grossen Anzahl von Substanzen der allerverschiedensten Klassen weiter zu untersuchen. Um die Übersicht zu erleichtern, seien die Versuche in Tabellen zusammengestellt.

Die in der Tabelle 1 zusammengestellten, in Wasser leicht löslichen Stoffe zeigen naturgemäss im allgemeinen nur wenige Submikronen von kurzer Lebensdauer. Substanzen, die einen hohen Löslichkeitstemperaturkoeffizienten besitzen, wie Kaliumbichromat und Borsäure, zeigen bei rascher Steigerung der Auflösungstemperatur bedeutend mehr Submikronen als bei gewöhnlicher Temperatur. Dies zeigte sich besonders bei den Versuchen in Jena, bei welchen mir eine weit stärkere Beleuchtungsvorrichtung zur Verfügung stand als in Berlin. Wie der dort aufgenommene Film zeigte, lösten sich aus dem Kaliumbichromatkristall viele Hunderte von Submikronen los.

Es sei darauf hingewiesen, dass bekanntlich Lobry de Bruyn und andere im Tyndall-Kegel bei Rohrzucker Submikronen beobachtet haben wollen, während dies von anderer Seite bestritten wird.

Tabelle 1. Auflösung von leichtlöslichen, nichtkomplexen Substanzen in Wasser.

Substanz	Zahl der Submikr. etwa[1])	Mittlere Lebensdauer	Bemerkungen
1. Rohrzucker	2-5	weniger als 1 Sek.	Es kommt wesentlich auf die Auflösungstemperatur an. Bei sehr schnellem Erhitzen[2]) kann man etwa 100 Submikron. beobachten.
2. *NaCl*	4	kaum wahrnehmbar	Es ist kein Unterschied, ob man bei hoher oder niederer Temperatur auflöst.
3. K_2CrO_4	5—10	1 Sek.	Die Auflösung erfolgt innerhalb weniger Sekunden.
4. $K_2Cr_2O_7$	etwa 50 bei norm. Temp.	einige Sekunden	Die Zahl der Submikronen ist verschieden. Darüber weiter unten.
5. Borsäure	etwa 50 bei norm. Temp.	„	Die Auflösung erfolgt wie beim $K_2Cr_2O_7$.
6. $NiSO_4$	5—10	„	Bei höherer Temperatur beobachtet man etwas mehr Submikronen.
7. Kaliumferrocyanid	5—10	„	Das Ablösen von Submikronen erfolgt vornehmlich an den Spitzen der Kristalle[3]).
8. Oxalsäure	5—10	„	Die Auflösung erfolgt innerhalb weniger Sekunden.
9. Weinsäure	5—10	„	Desgleichen
10. Bernsteinsäure	5—10	„	„
11. Benzoesäure	5—10	„	„
12. Natriumbenzoat	10	„	„
13. Phenolsulfosaures Natrium	10	„	„
14. *K*-*Na*-Tartrat	10	„	„
15. Natriumtartrat	10	„	„
16. Salicylsäure	5—10	„	„

[1]) Bezogen auf 100 Quadrate des Okularmikrometers. [2]) Bei allen Versuchen ist zwischen Bogenlampe und Mikroskop eine ziemlich breite Kühlküvette mit einer Lösung von Mohrschem Salz eingeschaltet. Durch Entfernung dieser Küvette kann man in sehr kurzer Zeit eine erhebliche Erwärmung des Präparats erzielen. [3]) Diesen Spitzeneffekt kann man mehr oder weniger bei allen Substanzen beobachten.

Tabelle 2. Auflösung einiger Stoffe geringerer Löslichkeit in Wasser.

Substanz	Ungefähre Zahl der Submikr.	Mittlere Lebensdauer	Bemerkungen
Aluminiumcitrat	50—100	einige Sekunden	In den in Reagenzgläsern hergestellten Lösungen sind nach vollständiger Auflösung der Stoffe keine Submikronen zu beobachten.
Arsenige Säure	50—100	30 Sek.	
Quecksilberchlorid . . .	100—300	mehrere Minuten	
Bleichlorid	200—300	mehrere Minuten	

Infolge ihrer geringen Löslichkeit geben obige Substanzen mehr Submikronen von längerer Lebensdauer als in Tabelle 1 beobachtet. Die ausserordentlich hohe Zahl bei Quecksilberchlorid dürfte vielleicht auf dessen komplexe Natur zurückzuführen sein.

Indem auf die photographischen Aufnahmen beim Quecksilberchlorid und der arsenigen Säure in unserer bereits veröffentlichten Abhandlung hingewiesen wird, sollen hier in Fig. 1 bis 3 nur einige



Fig. 1.

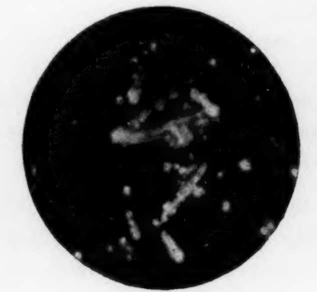


Fig. 2.

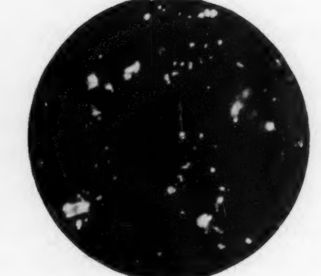


Fig. 3.

Aufnahmen über die Auflösung von Bleichlorid wiedergegeben werden, welche zeigen (siehe besonders Fig. 1), wie die zuerst gut ausgebildeten homogenen Kristallnadeln zunächst an Spaltflächen (und anderen Störungsstellen, siehe weiter unten) sich zuerst auflösen und perlenkettenartige Gebilde bilden, die dann weiter in Aggregate von mehreren, und schliesslich in einzelne Submikronen zerfallen. Die Beobachtung im Ultramikroskop war ganz wesentlich schöner, als in den Aufnahmen zum Ausdruck kommt.

Der Liebenswürdigkeit der Herren Prof. ROSENHEIM und KRAUSE verdanken wir eine Reihe komplexer Verbindungen von *Cu*, *Mo*, *W*, *U*, *Cr* usw. Die Ergebnisse der Versuche sind in den Tabellen 3, 4 und 5 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Auflösung leichtlöslicher komplexer Stoffe in Wasser.

Substanz	Zahl der Submikronen	Mittlere Lebensdauer	Bemerkungen
1. $K_3(Fe(COO)_6)$	50—100	1—2 Sek.	Untersucht man die im Reagenzglase hergestellten Lösungen dieser Stoffe, so beobachtet man keine Submikronen.
2. $(Ni(NH_3)_6Br)_2$. . . .	50—100	1—2 „	
3. NH_4-Phosphor-molybdat, 14 H_2O. .	100	1—2 „	
4. NH_4-Phosphor-molybdat, 7 H_2O . .	50—100	weniger als 1 Sek.	
5. $Na_3Cr(Sbn)_6$, 12 *aq*	100	2—3 „	Im übrigen lösten sich die Stoffe alle sehr schnell, viele fast augenblicklich. In einzelnen Fällen, so besonders in Versuch 4, konnte man sehr schön beobachten, wie die zunächst völlig homogenen Kristalle submikronische Struktur annahmen.
6. *Na*-pentaborat . . .	50—100	weniger als 1 Sek.	
7. Guanidin-wolfram-tellurat	50	weniger als 1 Sek.	
8. Lithiumborat	100	2—3 „	
9. *Ba*-silico-wolframat	50—100	1—2 „	
10. Molybdän-oxalsaures NH_4.	100	2—3 „	
11. NH_4-Molybdänphosphat	50—100	weniger als 1 Sek.	

Wie Tabelle 3 zeigt, beobachtet man auch bei den sehr leicht löslichen Komplexsalzen durchweg mehr Submikronen als bei den nichtkomplexen. Wir werden später darauf zurückkommen.

Bemerkenswert ist auch hier die ausserordentlich hohe Zahl der Submikronen, die wiederum die Neigung zur Bildung kolloidaler Lösungen verrät. Doch konnte man durch starkes Erwärmen vollkommen kolloidfreie Lösungen erhalten.

Tabelle 4. Auflösung schwerer löslicher Komplexverbindungen in Wasser.

Substanz	Zahl der Submikronen	Mittlere Lebensdauer	Bemerkungen
1. Guanidinmolybdänsr. Kakodyl. . .	100	1 Min.	Leichter löslich als die unteren. Die Kristalle zeigen zunächst submikronische Struktur. Zum Schluss sind die Lösungen optisch leer.
2. $5\,Na_2O_3, V_2O_5, 6\,WO_3, 3\,aq$	50—100	1 „	
3. $3\,H_2O, P_2O_5, 18\,WO_3, 39\,H_2O$	300	einige Min.	
4. $H_4(P(Mo_2O_7)_6), 28\,H_2O$	über 1000	„ „	Die Submikronen lösen sich erst nach längerem Erwärmen auf.
5. 2 Äthylendiammin, 2 Chlorokobaltchlorid	500—1000	„ „	
6. Kaliumvanadinphosphat	2—300	„ „	

Infolge der mässigen Auflösungsgeschwindigkeit gelang es, bei einigen Substanzen besonders gut, Einzelheiten zu beobachten.

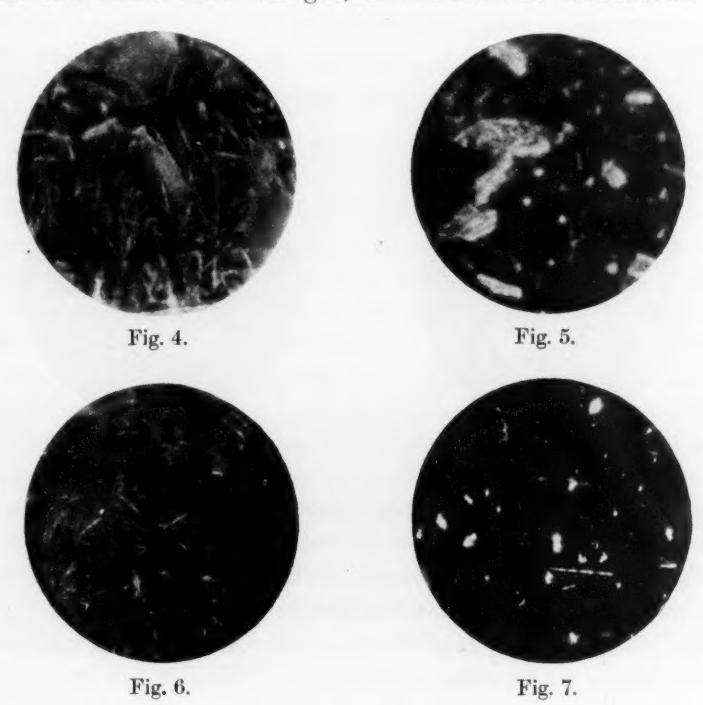


Fig. 4. Fig. 5.

Fig. 6. Fig. 7.

Fig. 4 bis 7 zeigen verschiedene Aufnahmen von der Auflösung des komplexen Kalium-Molybdänphosphats, die wie Stäbchenbündel aussehenden Kristalle lösen sich durch Spaltung in Längs- und Querrichtung in unzählige Nadeln, diese nehmen allmählich die Form be-

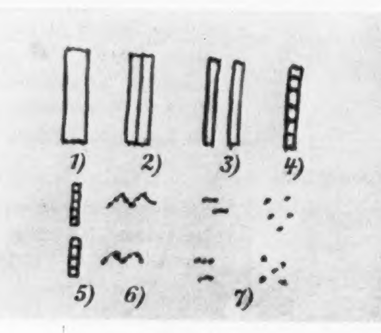


Fig. 8.



Fig. 9.

weglicher Perlenketten an, bis sich Einzelsubmikronen loslösen. Die Zeichnung Fig. 8 soll den Idealfall der Auflösung, welcher auch häufig beobachtet wurde, veranschaulichen.

Fig. 9 bis 11 zeigen die Auflösung des in prächtigen dunkelroten Würfeln kristallisierenden Kalium-Vanadinphosphats.

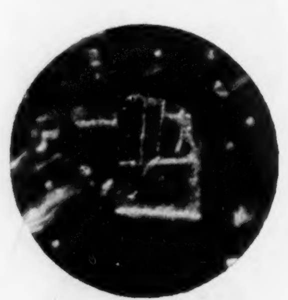


Fig. 10.

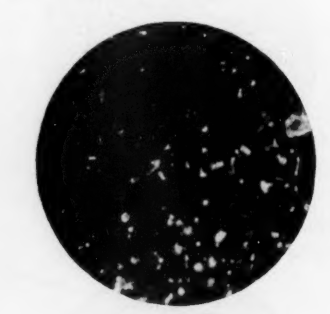


Fig. 11.

Fig. 9 zeigt einen noch völlig homogenen Kristall neben anderen schon in Auflösung begriffenen Kristallteilen.

Fig. 10 zeigt besonders anschaulich, wie der Kristall an seinen Spaltebenen zunächst in grössere Blöcke aufgelockert wird.

In Tabelle 5 sind einige Versuche mit schwer- oder unlöslichen Komplexsalzen zusammengestellt.

Tabelle 5. Versuche über Auflösung schwer- oder unlöslicher Komplexsalze.

Substanz	Ungefähre Zahl der Submikronen	Mittlere Lebensdauer	Bemerkungen
1. $Rb_2C_2O_4$, TeO_3	3–500	—	Die Submikronen lösen sich auch nach längerem Erhitzen der Lösung nicht, trotzdem sich manche Stoffe, wie besonders in Versuch 2 und 6 sehr leicht kolloidal lösen.
2. 7 Ag_2O, P_2O_5, 22 WO_3	mehrere 1000	—	
3. $Hg_3H_3TeO_6$	3–500	—	
4. Bor-Wolfram-Säure . .	1000	—	
5. Tellursäure	500	—	
6. $(Co(NH_3)_4CO_2)SO_4$ . . .	100–150	—	
7. $(Co(NH_3)_4(NO_2)_2Cl$ . . .	mehrere 1000	—	Beide Stoffe lösen sich nach einigem Erwärmen zum Teil kolloidal, doch nicht so leicht wie die obigen.
8. $K_3(Co(NO_2)_6)$	1000	—	
9. Molybdänsre.-Dihydrat	50–100	—	Die nahezu unlöslichen Substanzen zeigen nur sehr wenige Submikronen, die sich nicht weiter lösen.
10. $(CN_3H_6)_7$. $(Si(OH)(W_2O)_{75}$ 8 H_2O.	50	—	
11. *Ba*-Salz der 1:11 Phosphor-Wolframsäure .	20–30	—	
12. 5 K_2O . As_2O_5 2 UO_3 . 5 H_2O	5–10	—	
13. Mono-ammino-aquokobalt-oxalat.	—	—	Beide Substanzen lassen auch nach längerem Erhitzen im Reagenzglase keine in Lösung gegangenen Submikronen erkennen.
14. $Hg(Co)CN)_4)$	—	—	

Während die in der Tabelle 4 aufgeführten Verbindungen noch klare Lösungen gaben, zeigen die in Tabelle 5 aufgeführten Substanzen eine wenigstens teilweise nur kolloide Löslichkeit. Diese kolloide Löslichkeit ist zunächst gross, nimmt aber immer mehr ab, bis die letzten beiden Substanzen sich auch nicht mehr in Submikronen aufteilen lassen.

Aus der Gesamtheit unserer Ergebnisse können wir einen deutlichen Übergang von molekular- bzw. ionendisperser Löslichkeit über die kolloiddisperse zur völligen Unlöslichkeit erkennen. Dabei wächst zunächst die kolloiddisperse Löslichkeit bei abnehmender molekular- bzw. ionendisperser Löslichkeit, um schliesslich ebenfalls auf Null zu fallen.

Es zeigt sich (vgl. die Einleitung unserer I. Mitteilung), dass das Gleichgewicht zwischen Submikronen und molekularen Teilchen sich um so mehr zugunsten der Submikronen verschiebt, je unlöslicher der Stoff in dem betreffenden Lösungsmittel ist.

Im folgenden sind einige Versuche mit verschiedenen organischen Substanzen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln und auch in Wasser aufgeführt. Die Terephthalsäureester wurden uns von Herrn Dipl.-Ing. G. Lewin freundlichst zur Verfügung gestellt.

Tabelle 6. Auflösungsversuche mit verschiedenen organischen Substanzen in Wasser und organischen Lösungsmitteln.

Substanz	Zahl der Submikr.	Mittlere Lebensdauer	Lösungsmittel	Bemerkungen
1. Benzoin	—	—	Alkohol Eisessig	Auflösung so schnell, dass nähere Beobachtung unmöglich.
2. Thiocarbanilid	5—10	weniger als 1 Sek.	Alkohol	
3. Mandelsäure	5—10	weniger als 1 Sek.	Wasser Alkohol	Die gut ausgebildeten Kristalle lösen sich ausserordentlich schnell. Am Versuch 5 ist besonders schön zu beobachten, wie der völlig durchsichtige Kristall plötzlich vollkommen submikron wird und Traubenstruktur annimmt.
4. Diphenoxychinonterephthalsäureester	5—10	weniger als 1 Sek.	Benzol	
5. Dinaphthoxychinonterephthalsäureester	5—10	1—2 Sek.	Eisessig	
6. Diphenoxydioxyterephthalsäureester	5—10	1—2 Sek.	Eisessig	
7. Dichlorchinonterephthalsäureester	5—10	1—2 Sek	Eisessig Benzol	
8. Diphenylamin	50	5—10 Sek.	Alkohol	Werden die Lösungen im Reagenzglase erhitzt, so lösen sich die Submikronen sehr leicht. In der Kälte völlig kolloidal, erst nach längerem Erhitzen verschwinden die Submikronen.
9. Dibrombernsteinsäure	2—300	10—20 Sek.	Wasser Alkohol	
10. Oxynaphthoesäure	100	30 Sek.	Wasser	
11. Dinaphthoxydioxydterephthalsäureester	300	—	Alkohol Eisessig	
12. Acetylendicarbonsaures Natrium	2—300	30 Sek.	Wasser	Die Substanz ist in Eisessig leicht, in Wasser weniger schnell und in Alkohol nahezu unlöslich.
	5—10	kolloidal	Alkohol	
	100	2—3 Sek	Eisessig	
13. Chinazarin	100	30 Sek.	Pyridin	In Lösung meist Aggregate mehrerer Teilchen.
	5—10	—	Alkohol	
14. Phenanthren	50	—	Alkohol	In Alkohol nur wenig löslich, in Pyridin sehr leicht, doch zum Teil kolloiddisp.
	100 bis 200	—	Pyridin	
15. Thiokresol	—	—	Natronlauge	Lösung völlig kolloidal.

Die oben angeführten Versuche dürften genügen um zu zeigen, dass die Erscheinungen auch hier dieselben sind, wie die im vorigen Kapitel beschriebenen. Fig. 12 und 13 zeigen die Auflösung von Dinaphthoxychinonterephthalsäureester (Versuch 5). Fig. 12 zeigt einen noch völlig klaren homogenen Kristall, Fig. 13 einen schon trauben-



Fig. 12.



Fig. 13.

förmig aufgelockerten Kristall, der sich alsbald unter Abspaltung von Mikronen und Submikronen löst. Infolge der kurzen Dauer des ganzen Vorgangs mussten die Aufnahmen an verschiedenen Präparaten gemacht werden. Einzelne Submikronen waren zu lichtschwach und zu leicht löslich, um auf die photographische Platte einwirken zu können. Sie waren aber beim Versuch ausgezeichnet zu beobachten.

III. Über die Bildung von Kristallen.

a) Bildung von Niederschlägen in wässeriger Lösung.

In der bereits veröffentlichten Arbeit wurde über einige wenige Versuche berichtet, die sich insbesondere auf die Bildung von Bleichlorid aus Lösungen von Natriumchlorid und Bleinitrat bezogen. Die daselbst veröffentlichten Photos[1]) zeigten aber die einzelnen Phasen des Vorgangs der Kristallbildung sehr unvollkommen.

Wir wählten nun zunächst ganz allgemein für unsere Versuche die Konzentration der reagierenden Lösungen so, dass wir alle Phasen der Kristallbildung gut beobachten konnten. Diese Konzentrationen sind naturgemäss bei den einzelnen Stoffen verschieden. Später haben wir dann einen Teil der Versuche auf verschiedene Konzentrationen ausgedehnt. Zur Verlangsamung des Vorgangs kann man in gewissen Fällen geringe Zusätze von Gelatine verwenden, ohne dadurch die Erscheinungen in ihrem Wesen zu ändern.

[1]) Siehe loc. cit., Fig. 9 bis 12.

Bleichlorid. Fig. 14 bis 20 zeigen in recht anschaulicher Weise die verschiedenen Phasen der Bildung von Bleichlorid. Die schon veröffentlichte Fig. 19 wurde nochmals in Ergänzung aufgenommen, weil sie besonders schön zeigt, wie der schon fertig gebildete Kristall noch zahlreiche Störungsstellen in Form von Einzelsubmikronen erkennen lässt.

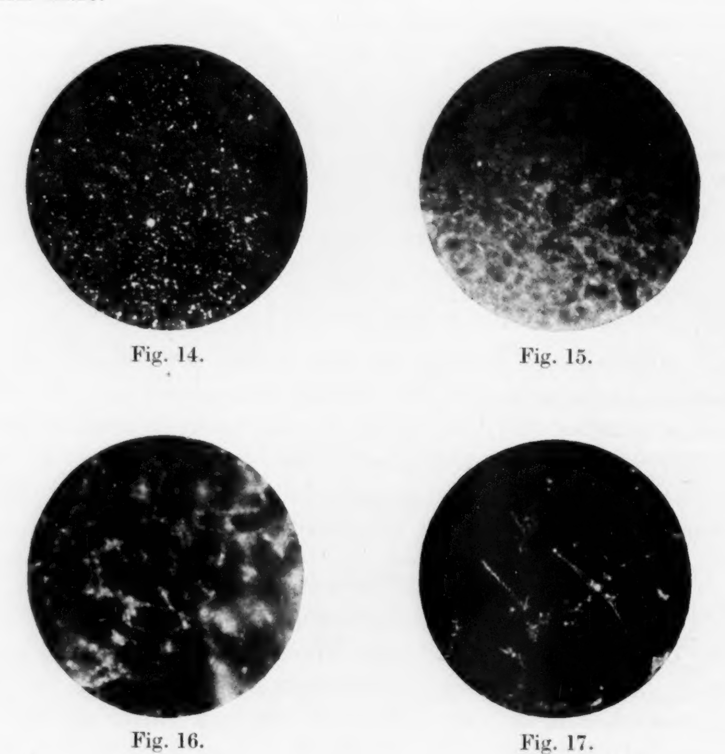


Fig. 14. Fig. 15.

Fig. 16. Fig. 17.

Die Zeichnung Fig. 20 stellt eine schematische Darstellung dar, wie sich die zunächst gebildeten Submikronen aggregieren, sich zu Perlenketten ordnen (man könnte von einer gerichteten Koagulation sprechen), wie sich mehrere solcher Perlenketten aneinanderlagern und schliesslich zu einheitlichen Kristallen verwachsen.

Es sei hingewiesen auf die Versuche über die Auflösung des Bleichlorids. Man ersieht hieraus, dass die verschiedenen Stadien der Kristallbildung und Kristallauflösung dieselben sind und sich in reziproker Weise decken.

Sind die reagierenden Lösungen, welche wir unter dem Ultramikroskop miteinander in Berührung bringen, hinreichend verdünnt, dann beobachtet man die oben geschilderten Erscheinungen nicht. Man sieht zwar die Bildung einiger weniger Submikronen und beobachtet die Bildung fertiger Kristalle, kann aber die intermediären Vorgänge, von denen oben die Rede ist, nicht feststellen.

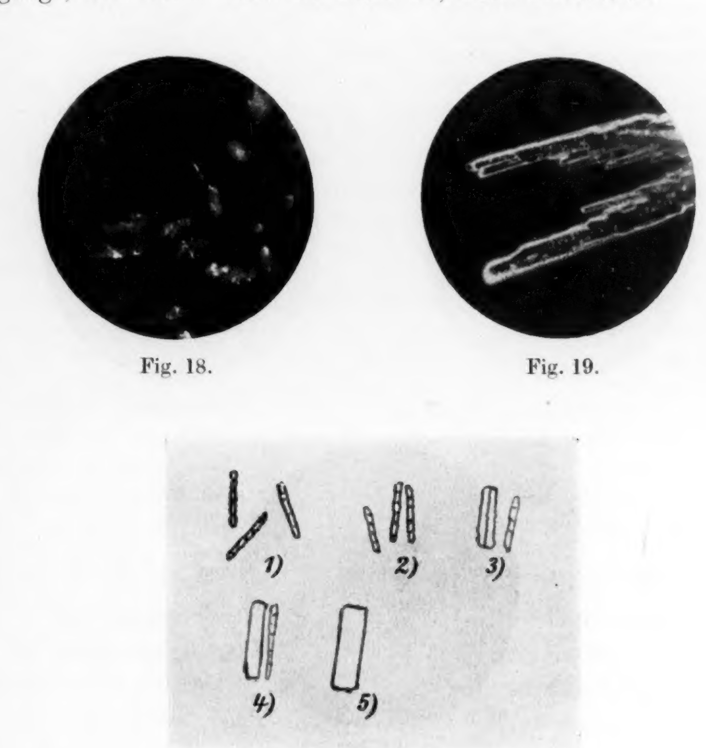


Fig. 18. Fig. 19.

Fig. 20.

Bleijodid. Fig. 21 bis 23 zeigen verschiedene Aufnahmen von der Bildung des Bleijodids. In Fig. 22 sieht man bereits die Bildung grösserer Kristalle, besonders auch in Fig. 23. Bei dieser Aggregationskristallisation, wie sie sich in der allmählichen Bildung homogener Kristalle mit bestimmten Flächen aus Aggregaten von Mikrokriställchen zeigt, kann man vielleicht die Vermittlung molekulardispers gelöster Teilchen annehmen.

Im übrigen gilt auch hier das beim Bleichlorid Gesagte.

Nimmt man verdünnte Lösungen, deren Konzentration allerdings viel geringer ist als beim Bleichlorid, so sind die Erscheinungen naturgemäss anders.

Calciumoxalat. Man beobachtet zunächst viele Tausende von Submikronen, die sich zu Haufen und winzigen Nädelchen aggregieren. Schon der geringste Zusatz von Gelatine genügt, um die Teilchen viel länger kolloidal zu erhalten.

Ammoniumzinkphosphat. Man beobachtet an der Grenzfläche der sich berührenden Tropfen der reagierenden Lösungen mehrere Tausend Submikronen, die sich zu Perlenketten und weiter zu Nädelchen aggregieren.

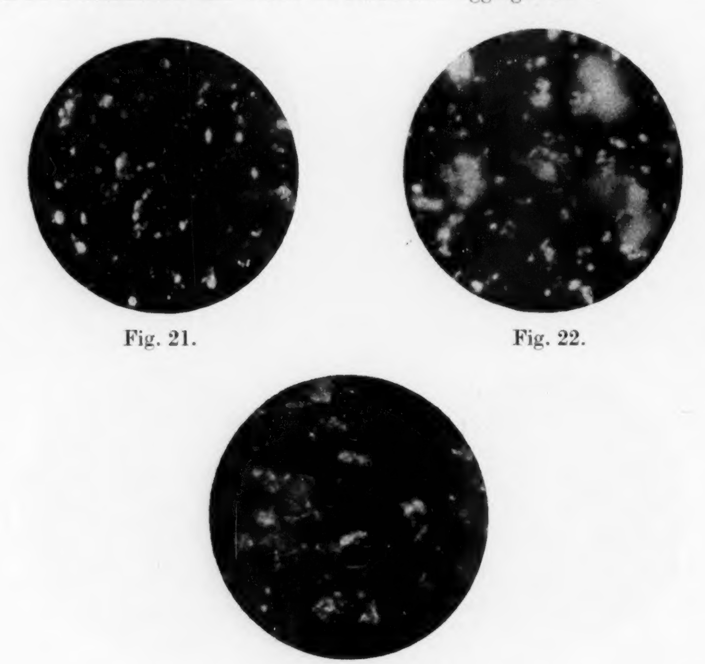


Fig. 21. Fig. 22.

Fig. 23.

Ammoniummagnesiumarseniat. Die Kristallisation verläuft hier nahezu spontan. Ohne Zusatz von Gelatine beobachtet man fast keine Submikronen, die Kristalle sind schöner und grösser ausgebildet als beim Ammoniumzinkphosphat. Beachtenswert ist, dass durch den Zusatz von Gelatine die Wachstumsgeschwindigkeit der sonst langsamer wachsenden Kristallebenen begünstigt wird gegenüber den sonst schneller wachsenden, so dass man an Stelle von langen, haarartigen Kristallnadeln kürzere Kristallblättchen erhält, eine Beobachtung, die ja mit bekannten früheren Beobachtungen im Einklang steht.

Ammoniummagnesiumphosphat. Hier beobachtet man auch ohne Gelatine mehrere Hundert Submikronen, die sich schnell aggregieren und nach dem Innern der Lösungen hin immer grössere Kristallblättchen bilden.

b) Kristallisation aus übersättigten wässerigen Lösungen.

Während die obigen Reaktionen durch chemische Umsetzungen hervorgerufen wurden, sollen im folgenden einige Kristallisationen aus übersättigten Lösungen beschrieben werden. Es zeigt sich, dass die Erscheinungen im wesentlichen dieselben sind, ob man den Stoff aus übersättigten Lösungen kristallisieren lässt oder ob derselbe durch chemische Reaktion entsteht.

Natriumchlorid. Wie beim Auflösungsprozess die Beobachtung von Submikronen sehr schwierig war, so auch beim Bildungsprozess. Unter Zusatz von 1% Gelatine kann man etwa 50, in 15%iger Gelatine etwa 500 Submikronen beobachten. Da es schwer ist, aus übersättigter Kochsalzlösung ohne weiteres Kristalle zu erhalten, so muss man warten, bis ein Teil der Lösung unter dem Mikroskop verdampft ist. Infolge der durch den hohen Gelatinezusatz bedingten Verringerung der Wachstumsgeschwindigkeit sind die Kristalle gut ausgebildet.

Kaliumbichromat. Ein Tropfen der heiss gesättigten Lösung wird auf den vorgewärmten Objektträger gebracht. Bei sehr schnellem Arbeiten kann man momentan verschwindende Submikronen beobachten. Die Kristallisation erfolgt spontan. Interessant ist, dass man bei längerem Beobachten auch die Wiederauflösung der zunächst ausgefallenen instabilen unregelmässigen Aggregate gut beobachten kann. Setzt man bei einem zweiten Versuch 5% Gelatine zu, so kann man zunächst mehrere Tausend von Submikronen beobachten, die recht lange stabil sind. Die sich bildenden Kristalle sind schöner und besser ausgebildet als beim ersten Versuch.

Borsäure. Die Erscheinungen sind hier ungefähr dieselben wie beim Kaliumbichromat, auch hier setzt, falls man keine Gelatine zusetzt, spontan Kristallisation ein.

Kaliumchlorat. Ebenso ähnlich sind die Erscheinungen beim Kaliumchlorat.

c) Fällungsreaktionen aus organischen Lösungsmitteln.

Es interessierte naturgemäss, die besonders in der organischen Chemie üblichen Fällungsmethoden unter dem Gesichtspunkt vorliegender Arbeit zu beobachten. Tatsächlich konnten bei den hier meist nicht so rasch und nach stöchiometrischen Gesetzmässigkeiten verlaufenden Reaktionen vielfach sehr langdauernde kolloide Zwischenphasen beobachtet werden.

Es war zu erwarten, dass man in der organischen Chemie mit Stoffen mit komplizierterem Molekülbau und schlechterer Kristallisierbarkeit den kolloiden Zustand häufiger und leichter vorfinden würde. Wir haben schon gesehen, dass es gleichgültig ist, ob man einen Stoff durch chemische Umsetzung ausscheidet oder aus einer einfach übersättigten Lösung oder durch Verminderung der Löslichkeit, sofern nicht irgendwelche Änderung der physikalischen Bedingungen stattfindet, unter denen sich der Stoff befindet.

Wir wählen daher zur Beobachtung der Kristallisationserscheinungen den jeweils bequemsten Weg.

Benzoesäure. Den bekanntlich gut kristallisierenden Stoff von verhältnismässig einfachem Bau fällen wir aus einer Lösung von Natriumbenzoat mit Salzsäure. In konzentrierten Lösungen tritt scheinbar amorphe Fällung ein, in sehr verdünnter Lösung dagegen bilden sich Submikronen von sehr beschränkter Lebensdauer. Dabei erscheinen vielfach die langen Nadeln als Perlenketten, die später zu schön ausgebildeten Kristallnadeln auswachsen.

Salicylsäure. Aus Natriumsalicylat und Salzsäure. Die langen, haarförmigen, weissen Nadeln wachsen analog denen von Benzoesäure. Jedoch sind hier Submikronen nur sehr kurz zu beobachten. Auch in sehr konzentrierten Lösungen traten keine amorphen Fällungen auf. Vielmehr zeigt sich hier spontane Kristallisation.

Zimtsäure. Zimtsaures Natrium + Salzsäure. Auch bei diesem Stoff tritt schnelle Kristallisation ein. Neben etlichen Submikronen sieht man kleine Stäbchen, die noch in Brownscher Bewegung sind, sowie Aggregate von einigen Submikronen, die zu Stäbchen verwachsen.

Naphthalin. Alkoholische Lösung + Wasser. Man beobachtet zunächst ausserordentlich zahlreiche Submikronen, doch tritt sehr bald Kristallisation ein. Noch während sich die Teilchen in Brownscher Bewegung befinden, sieht man kleine Kristallblättchen von Naphthalin, die sich schnell zu grossen Kristallen ausbilden.

Naphthoflavon. Dem analog verläuft die Kristallisation eines Naphthoflavons, welches aus alkoholischer Lösung durch Wasser gefällt, sehr gut kristallisiert. Zunächst viele Tausende von Submikronen, die zu kleinen Nädelchen und weiter zu langen Kristallnadeln zusammentreten.

Pikrate. Aus alkoholischer Lösung von Naphthalin mit verdünnter wässeriger Pikrinsäure analog gefällt, sieht man zunächst Submikronen von sehr kurzer Lebensdauer, kleine Kristallblättchen, die den Eindruck ungeordneter Aggregate machen, aber verhältnismässig schnell zu grossen Kristallen verwachsen.

Chinin gibt mit Pikrinsäure in der Kälte eine kolloidale Fällung, aber keine Koagulate oder Kristalle. Heiss ist der Niederschlag wieder löslich.

Phenylhydrazin. Aus Phenylhydrazinchlorhydrat und Benzaldehyd. Die Lösung ist zunächst völlig kolloidal. Bald tritt teilweise Koagulation ein. Daneben beobachtet man bald nadelförmige, nicht allzu grosse Kristalle. Diese sind besonders in den verdünnten Teilen der Lösung zu beobachten. Dabei scheinen die Kristallnädelchen vielfach aus Perlenketten zu bestehen. Daneben amorphe Koagulate, aus denen kleine Kristallnadeln hervorwachsen. Grosse Kristallnadeln sind nicht völlig homogen, sie enthalten vielmehr sichtbar Submikronen eingeschlossen. Nach längerer Zeit tritt Kristallisation zu grossen Kristallen ein, sofern diese nicht durch Adsorption am Glase behindert ist.

Aldehyd + $NaHSO_3$. Die bekannte Reaktion, Benzaldehyd mit konzentrierter Natriumbisulfitlösung zu fällen, zeigt zunächst Tausende von Submikronen. Sodann tritt spontane Kristallisation ein. Der Kristall wächst mit ziemlicher Geschwindigkeit. Im selben Masse verschwinden die Submikronen.

Sulfurierung. Auch bei der Sulfurierung von Anilin ist die Beobachtung wie oben. Nach anfänglicher kolloider Fällung tritt spontan Kristallisation ein, die die ganze Lösung in 1 bis 2 Sekunden zum Erstarren bringt.

Aldehydreaktion nach Gattermann. 5 Tropfen Phenylhydrazin + 5 cm³ Wasser mit 3 Tropfen Eisessig und 2 Tropfen Benzaldehyd versetzt. Zunächst milchige Trübung, völlig kolloidal, dann amorphe Koagulation neben noch beweglichen Teilchen und Aggregaten. Dann allmählich einzelne kleine Kristallnadeln, nur andeutungsweise anfangs, dann schärfer hervortretend. Die kolloiden Teilchen verschwinden in dem Masse, wie die Kristalle wachsen. Zum Schluss finden wir neben vereinzelten, am Glase adsorbierten Teilchen, nur grosse Kristallnadeln.



Fig. 24.

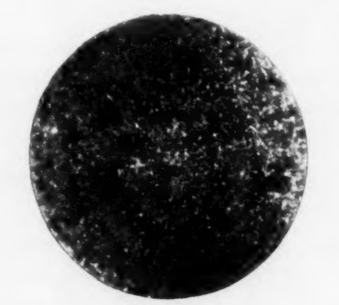


Fig. 25.



Fig. 26.

Fällung von Traubenzucker mit Phenylhydrazin. Ganz analog verläuft die Reaktion zwischen einer Lösung von Traubenzucker und Phenylhydrazin. Die erst nach einiger Zeit einsetzende Reaktion zeigt zunächst zahlreiche Submikronen, später Kristallzentren, aus denen allmählich feine Haarbüschel austreten, wobei die einzelnen Kristallnädelchen nach den Spitzen hin noch durchaus beweglich, gleichsam elastisch sind. Interessant ist, dass Kristalle, die eben erst gebildet sind, noch kein festes Kristallgitter besitzen, so dass sie sich bei stärkerem Erwärmen wieder auflösen.

Diphenoxychinonterephthalsäureester. Sehr anschaulich verläuft auch der Kristallisationsprozess verschiedener Terephthalsäureester, die, aus organischen Lösungen mit Wasser gefällt, prächtig kristallisieren. Eine Lösung von Diphenoxy-

chinonterephthalsäureester in Aceton mit Wasser gefällt zeigte zunächst viele Tausend äusserst schnell bewegliche Submikronen. Diese ordnen sich bald, bilden kleine Nädelchen, die im Laufe von etwa $^1/_2$ Stunde durch Sammelkristallisation unter Verschwinden der Submikronen zu einzelnen grossen Nadeln und Nadelbündeln sich auswachsen (Fig. 24 bis 28).

Dinaphthoxychinonterephthalsäureester. Ähnlich verläuft die Kristallisation des Dinaphthoxychinonterephthalsäureesters aus Eisessig mit Wasser.



Fig. 27.



Fig. 28.

Viele Tausend Submikronen, die sich bald zu mehr oder weniger grossen Haufen aggregieren. An diesen grossen Haufen von Aggregaten kann man auch nach 1 Stunde noch keine Zeichen von Kristallisation beobachten.

Dinaphthoxychinonterephthalsäureester. Lässt man die Substanz aus einer heissen übersättigten Lösung kristallisieren, so erfolgt dies so spontan, dass man ausser sehr langen dünnen Kristallflächen keinerlei Beobachtungen machen kann.

d) Die Abhängigkeit der Kristallgrösse von der Konzentration der reagierenden Lösungen.

Um den Einfluss der Konzentration auf die Grösse der zunächst abgeschiedenen Primärteilchen zu zeigen, sollen im folgenden einige Versuche demonstriert werden, bei denen mit wachsender Verdünnung der reagierenden Lösungen Stoffe verschiedener Löslichkeit untersucht wurden. Die Versuche wurden so ausgeführt, dass man 2 Tropfen genau äquivalenter Lösungen auf einem Objektträger durch kurzes Verreiben miteinander reagieren lässt, und die so erhaltenen Fällungen nach eingetretener Reaktion im ultramikroskopischen Dunkelfeld photographiert. Die Konzentrationen der äquivalenten Lösungen wurden auf 1-, $^1/_2$-, $^1/_4$- und $^1/_8$ norm. verdünnt.

Bleichlorid. Fig. 29 bis 31 zeigen Aufnahmen von Bleichlorid, das aus 1 norm., $^1/_4$ norm. und $^1/_8$ norm. Lösungen von Bleinitrat und Kochsalz gefällt wurde. Fig. 32 bis 34 zeigen die entsprechenden

Niederschläge von Bleijodid aus $^1/_2$ norm., $^1/_8$ norm. und $^1/_{16}$ norm. Lösungen. Das Bleijodid besitzt etwa $^1/_{16}$ der Löslichkeit des Bleichlorids, die Niederschläge sind ausserordentlich fein. Erst bei

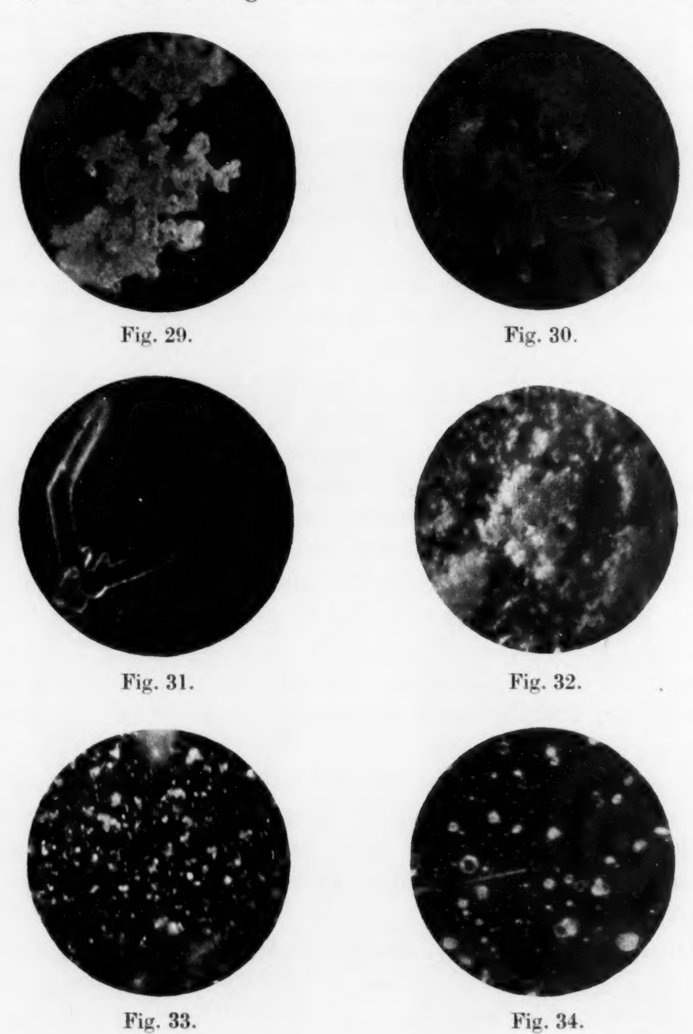


Fig. 29. Fig. 30.

Fig. 31. Fig. 32.

Fig. 33. Fig. 34.

$^1/_{16}$ norm. Lösungen treten schon nach 1 Minute die ersten deutlich sichtbaren sechseckigen Kristallblättchen auf.

In diesem Zusammenhang sollen noch einige Aufnahmen von Bleijodid gezeigt werden, die ebenfalls in anschaulicher Weise zeigen,

wie die Grösse und Homogenität der Kristalle mit fallender Konzentration der Lösungen, aus denen sie kristallisieren, zunimmt.

Bringt man 2 Tropfen von verdünnten Lösungen von Bleinitrat und Jodkalium nebeneinander auf einen Objektträger und lässt sie durch Aufdecken eines Deckglases miteinander reagieren, so bildet sich zunächst nur in der Berührungszone beider Lösungen ein Niederschlag. Die Aufnahmen Fig. 35 bis 39 zeigen, wie der anfangs feinkörnige Niederschlag mit wachsender Entfernung von der Grenzzone immer grössere Kristalle bildet. Bemerkenswert ist, dass die Kristalle nur nach der Seite, wo sich der Tropfen der Jodkaliumlösung befand, grösser wurden.

Die Löslichkeit des Bleijodids in überschüssiger Jodkaliumlösung demonstriert in auffallender Weise den Zusammenhang zwischen der Kristallgrösse und der Löslichkeit, oder besser ausgedrückt, dem Grad der Übersättigung der Lösung, aus der die Kristallisation stattfindet.

Versuche mit Bleibromid führten zu dem Ergebnis, dass dieses dem Bleichlorid sehr ähnliche Niederschläge ergibt, dem es in seiner Löslichkeit auch sehr nahe steht. Die Kristalle sind länger als die des Bleichlorids und eher noch besser ausgebildet als diese. Es spielt hier die lange, nadelförmige Gestalt der Bleibromidkristalle eine Rolle.

Die auffallend gute Kristallisationsfähigkeit des Bleibromids trotz etwas geringerer Löslichkeit bei gewöhnlicher Temperatur, zeigt wieder, wie schon früher bemerkt, dass nicht nur die Löslichkeit eine ausschlaggebende Rolle spielt, dass vielmehr gewisse vektorielle Kräfte vorhanden sein müssen, die die Kristallisation unter Umständen ausserordentlich beschleunigen.

Entsprechende Versuche wurden mit Barium-, Strontium- und Calciumsulfat ausgeführt. Nur die Versuche für das besonders schön kristallisierende Calciumsulfat seien in den Fig. 40 bis 42 wiedergegeben. Die Figuren beziehen sich auf 1 norm., $^1/_2$ norm. und $^1/_8$ norm. Lösungen.

Man ersieht, dass die Kristallgrösse mit fallender Konzentration der Lösungen wächst. Dabei ist zu beachten, dass naturgemäss in den sehr verdünnten Lösungen und bei den kleinen Voluminis der reagierenden Lösungen sich die Kristalle wie beim Calciumsulfat in $^1/_8$ norm. Lösung überhaupt in so kurzer Zeit nicht bilden, oder aber die im Volumen vorhandene Substanzmenge zur Bildung grosser Kristalle nicht ausreicht, so dass deren Grösse schliesslich wieder abnehmen muss. Wesentlich ist jedoch, dass bei gegebener Menge des

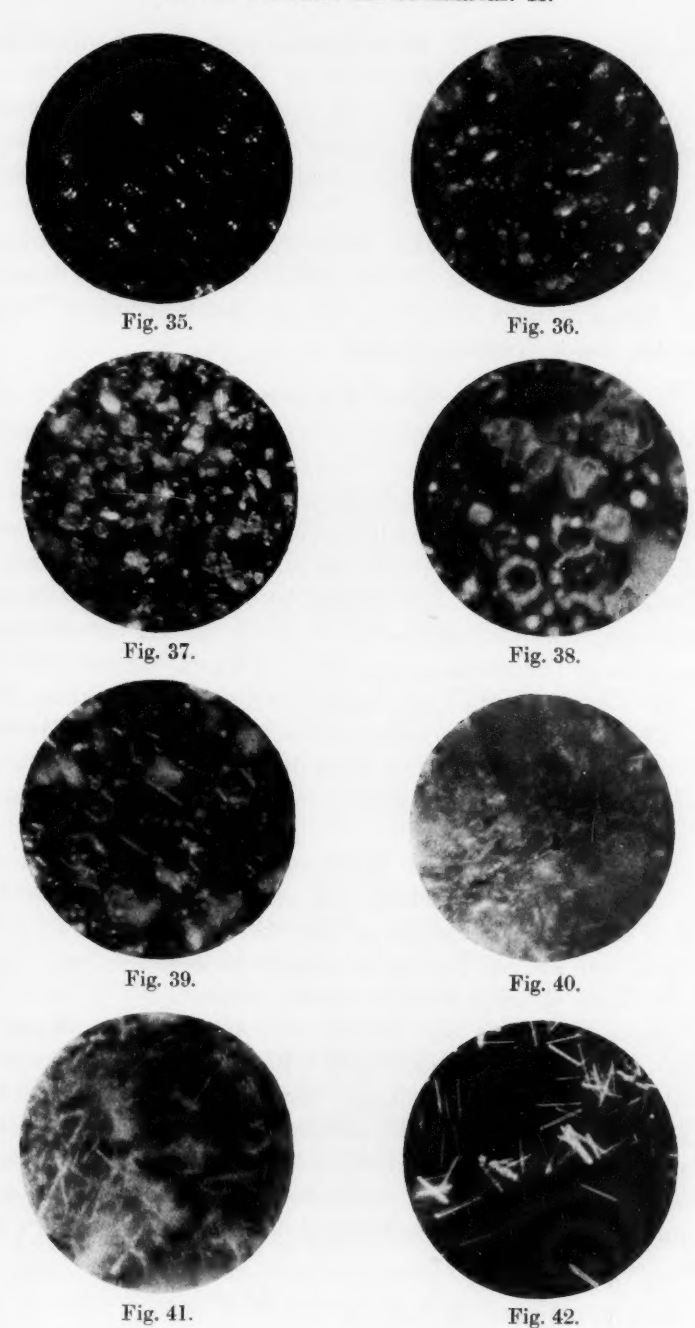


Fig. 35. Fig. 36.

Fig. 37. Fig. 38.

Fig. 39. Fig. 40.

Fig. 41. Fig. 42.

Niederschlags die Kristalle um so grösser sind, je verdünnter die Lösungen waren, aus denen sie entstehen.

Dem analog wächst die Kristallgrösse bei gleicher Konzentration bei verschiedenen Stoffen mit steigender Löslichkeit, entsprechend der Reihe Bleichlorid—Bleijodid bzw. Bariumsulfat—Strontiumsulfat—Calciumsulfat.

Bevor wir zu theoretischen Erörterungen der Erscheinungen bei der Auflösung und Bildung von Kristallen übergehen, wollen wir noch gewisse Erscheinungen schildern, die mit den bisherigen Versuchen im engsten Zusammenhang stehen.

IV. Über die Frage der grossen Moleküle.

Bekanntlich steht die Frage im Vordergrund des Interesses, ob Stoffe wie Cellulose, Proteine, Kautschuk usw. aus sehr grossen Molekülen bestehen, oder ob derartige Stoffe sich aus kleineren molekularen Einheiten zusammensetzen, die etwa durch Nebenvalenz- oder sonstige Aggregationskräfte miteinander verbunden sind. Die röntgenspektroskopischen Messungen von HERZOG u. a. führten zu dem Ergebnis, dass die Cellulose aus Teilchen von der Grössenordnung 10^{-6} cm linearer Dimension zusammengesetzt sein könnte, und es lag daher der Gedanke nahe, die ultramikroskopische Methode auf geeignete Cellulosereaktionen anzuwenden, um in analoger Weise wie bei den Beobachtungen über die Kristallbildung auch den Aufbau der Cellulose durch Aneinanderlagerung submikronischer Teilchen festzustellen.

Versuche, die nach dieser Richtung unternommen wurden (Auflösung von Cellulose und Behandlung mit verschiedenen chemischen Agenzien), scheiterten leider daran, dass die Reaktionen meist so langsam und in dem kleinen Reaktionsvolumen so unregulierbar verliefen, dass man keine sicheren Schlüsse ziehen konnte.

Dagegen schien es auf Grund der Arbeiten von MARK und HAUSER[1]) möglich, durch unmittelbare Beobachtung beim Kautschuk Resultate zu erzielen. Die genannten Autoren, die in gedehntem Kautschuk ebenfalls Teilchen kolloider Grössenordnung feststellten, konnten an Hand von Versuchen, bei denen sie Kautschuk bis zu etwa 700° dehnten, durch immer stärker werdende Röntgeninterferenzen die zunehmende Orientierung der kleinen stäbchenförmigen Kristallite wahrnehmen.

---

[1]) MARK und HAUSER, Kolloidchem. Beih. **22**, 23. 1926.

Stellt man sich durch Ausgiessen einer kleinen Menge einer Latexlösung auf einen Objektträger durch allmähliches Verdunsten der Lösung einen möglichst dünnen Kautschukfilm her, so beobachtet man zunächst im ultramikroskopischen Dunkelfeld keine Struktur. Dagegen kann man schon bei etwa 40% iger Streckung eine Orientierung ultramikroskopischer Teilchen in der Streckrichtung wahrnehmen, die bei 100 und 200% noch deutlicher wird. Von der Wiedergabe der Photos soll abgesehen werden, da dieselben nur sehr mangelhaft die Beobachtungen wiedergeben.

V. Biologische Lösungsvorgänge.

In der bereits veröffentlichten I. Mitteilung wurde gezeigt, dass, wenn man eine wässerige Chloroformemulsion mit Saponin usw. peptisiert, man ein zusammenhängendes Gebilde unter dem Mikroskop beobachtet, welches aus grossen runden oder polygonalen Chloroformtropfen besteht, deren Zwischenräume durch Tausende von kleinen Chloroformsubmikronen in lebhafter Brownscher Bewegung ausgefüllt werden. Chloroformtropfen von mittlerer Grösse fehlen. Die grossen Chloroformtropfen spalten sich somit unter dem Einfluss des Peptisationsmittels in Submikronen auf.

Diese Beobachtungen schienen uns in biologischer Beziehung nicht uninteressant. Bekanntlich finden sich in der Zelle Hunderte und Tausende kleiner Granulae, über deren Bildung man sehr wenig weiss. Bekannt ist, dass die Zellwandungen zum Teil aus Lipoiden, wie Lecithin, Cholesterin usw. bestehen, und es interessiert uns hier die Frage, ob auch nicht möglicherweise Gebilde wie die Granulae aus zusammenhängender lipoider Materie sich gebildet haben könnten, ähnlich wie bei unseren Versuchen. Die Bilder, welche wir erhalten haben[1]), und insbesondere durch einen in Jena aufgenommenen Film vortrefflich wiedergegeben werden, erinnern sehr lebhaft an die Bilder, die von Biologen für die Protoplasmenstrukturen dargestellt wurden.

Bechhold[2]) hat auf rote Blutkörperchen Stoffe, wie Sublimat, wirken lassen und dabei Bilder erhalten, wie sie in einer seiner Abhandlungen sehr schön dargestellt sind[3]). Die zunächst homogen erscheinenden Ränder der roten Blutkörperchen werden bis zum Eintritt der völligen Hämolyse zunächst punktförmig. Bechhold erklärt dies

[1]) Z. physikal. Chem. **138**, 98. 1928. [2]) Bechhold, Münch. med. Wochenschr. **1921**, 127. Bechhold und Kraus, Biochem. Ztschr. **109**, 226. 1921. [3]) Bechhold, Zehn Jahre Kolloidforschung in Frankfurt a. M. 1927.

als Entmischung von Lecithin und Cholesterin, besonders auf Grund von entsprechenden Entmischungsversuchen mit Lecithin-Cholesterin. Es scheint nicht ganz sicher, dass es sich tatsächlich um eine Entmischung handelt; denn unsere ultramikroskopischen Versuche zeigten, dass auch Lecithin allein bei der Auflösung in Wasser, dem eine Spur Alkali zugesetzt war, in zahlreiche Submikronen zerfiel. Es wäre also wohl die Annahme möglich, dass etliche Lösungsvorgänge unter dem Einfluss des fast überall vorhandenen Alkalis zur Bildung von Submikronen führen, wie wir es auch bei unseren früheren Peptisationsversuchen beobachtet haben.

Theoretische Betrachtungen.

In unseren bisherigen Mitteilungen wurde darauf hingewiesen, dass unsere Beobachtungen als eine vortreffliche Bestätigung gelten können für die Theorie des Kristallaufbaues, welche wir SMEKAL[1]) verdanken. Bekanntlich zeigte SMEKAL, dass ein Idealgitterkristall nicht existiert, sondern dass die Realkristalle aufgebaut sind aus „Gitterblöcken", welche je nach ihrer Darstellung durch mehr oder weniger zahlreiche „Lockerstellen" zusammengehalten werden, in denen „locker gebundene Ionen usw.", welche nicht gittermässig gebunden sind, die Eigenschaften wie Elektrizitäts- und Wärmeleitung usw. massgebend beeinflussen. Als das Wesentlichste der SMEKALschen, auf verschiedenen experimentellen Wegen bestätigten Annahmen erscheint somit der Gedanke, dass der Bau eines Kristalls nicht ein einheitliches Gitter darstellt, sondern, wie etwa der Bau eines Hauses, die Aneinanderfügung verschiedenster Bausteine verlangt, welche durch Zwischenschichten zusammengehalten werden, so besteht auch der Kristall SMEKALs aus etlichen Bausteinen, welche durch Lockerstellen (Störungsstellen) miteinander verknüpft sind.

Ohne Kenntnis der SMEKALschen Theorie bei Beginn unserer Versuche gelangten auch wir zu analogen Anschauungen auf ganz anderen Wegen. Unsere ultramikroskopischen Beobachtungen über Kristalllösung und Kristallbildung zeigen uns, dass die Realkristalle sich aufbauen aus ultramikroskopisch sichtbaren Bausteinen. Wir beobachten, wie das Lösungsmittel zuerst in den Lockerstellen (Spaltflächen usw.) lösend wirkt, die einzelnen Kristallgitter voneinander trennt, um alsdann in zweiter Linie die kolloiden Gitterkristalle zu lösen, sofern die

[1]) Vgl. unter anderen SMEKAL, Z. techn. Physik 8, 561. 1927. Z. Elektrochem. 35, 627. 1929,

Lösungskraft ausreicht, die gittermässig gebundenen Teilchen voneinander zu trennen. Zwei Löslichkeiten sind es somit, die wir bei der Lösung der Kristalle voneinander zu unterscheiden haben.

Nun bemerkt SMEKAL gelegentlich der Diskussion eines Vortrags, welchen der eine von uns (TRAUBE) auf der Versammlung der Bunsen-Gesellschaft in Berlin kürzlich gehalten hat, folgendes[1]):

„Ich möchte den verehrten Herrn Vortragenden zu seinen schönen Bildern aufrichtigst beglückwünschen, darf aber doch nicht verschweigen, dass ich die von ihm angenommenen Beziehungen zur Theorie der Realkristalle nicht für so nahe halte, als sie geschildert wurden."

SMEKAL ist der Ansicht, dass bei unseren Untersuchungen zahlreiche Störungsstellen von trivialer Herkunft auftreten, und er weist besonders darauf hin, dass die Gitterblöcke der von ihm bisher untersuchten Realkristalle auf verschiedensten Wegen sich „zu rund 10000 Molekularbausteinen" ergaben; „solche Teilchen seien ultramikroskopisch im allgemeinen noch nicht sichtbar". „Herrn TRAUBES Teilchen seien also merklich grösser, und daher könne hier keine Dispergierung von Realkristallen in Gitterblöcke vorliegen."

Wenn allerdings die „Gitterblöcke" SMEKALS im allgemeinen amikronisch wären, im Gegensatz zu unseren vornehmlich submikronen Gitterblöcken, so müsste man annehmen, dass SMEKALS Primäraggregate von Molekülen bei uns zu Sekundäraggregaten koaguliert werden. In vielen Fällen beobachteten wir ja nun in der Tat Submikronen sehr verschiedener Grösse, in anderen Fällen aber, beispielsweise bei der Auflösung von Komplexsalzen, wie beispielsweise hexanitrokobaltisaurem Kalium, lösten sich Tausende von Submikronen vom Kristall ab, welche durch Grösse und BROWNsche Bewegung ganz den Eindruck hervorriefen, als ob es sich um durchaus gleichmässige Teilchen handle.

SMEKAL erwähnt, dass seine Gitterblöcke aus etwa 10000 Molekeln bestehen.

Man nimmt den Durchmesser eines würfelförmig gedachten Goldteilchens gleich etwa $0 \cdot 1\ \mu\mu$ an. 10000 Goldteilchen aneinandergereiht, würden alsdann einem Würfel entsprechen von $2 \cdot 2\ \mu\mu$ Kantenlänge. Wählt man nun aber eine Komplexsalzmolekel oder eine Molekel einer organischen Verbindung, wie Terephthalsäureester usw., so dürften

[1]) SMEKAL, Z. Elektrochem. **35**, 627. 1929.

selbst bei dichtester Verpackung sich Dimensionen für Aggregate von 10000 Molekeln ergeben, die durchaus in das Bereich des ultramikroskopischen Gebiets fallen, und wir möchten daher ein Fragezeichen machen, ob Herr SMEKAL recht hat, seine Bausteine im allgemeinen kleiner anzunehmen als unsere kolloiden Bausteine, die vielfach keineswegs den Eindruck machen, als handle es sich um durch Koagulation vergröberte Molekülaggregate. Es scheint uns doch, dass wir die Sichtbarkeit der Bausteine gezeigt haben, welche SMEKALS Theorie annimmt. Auch Herr WOLFGANG OSTWALD nimmt an[1]), dass die Bausteine SMEKALS ultramikroskopische Grösse haben.

Wir möchten noch einmal zurückkommen auf die Unterscheidung der beiden Löslichkeiten, die wir zweckmässig als kolloiddisperse und molekular- bzw. ionendisperse Löslichkeit bezeichnen können.

Nach den Ausführungen, die wir auf den ersten Seiten unserer I. Mitteilung[2]) gemacht haben, sind folgende Fälle möglich:

1. Der Kristall ist leicht molekulardispers löslich. Man beobachtet nach mehr oder weniger kurzer Zeit keine Submikronen mehr.

2. Die molekulardisperse Löslichkeit ist wesentlich grösser als die kolloiddisperse. In diesem Falle beobachtet man bei der Auflösung der Kristalle eine mehr oder weniger grosse Zahl von Submikronen, deren Lebensdauer sehr verschieden ist.

3. Es kann der Fall eintreten, dass die molekulardisperse Löslichkeit sehr gering oder gleich Null ist. In diesem Falle besteht ein Gleichgewicht zwischen Submikronen und molekulardispersen Teilchen, welches unter Umständen so zugunsten der Submikronen verschoben sein kann, dass man die Zahl der molekulardispersen Teilchen gleich Null oder wenigstens annähernd gleich Null setzen kann (siehe I. Mitteilung, Einleitung).

Gehen wir zu den Versuchen über die Kristallbildung über, so sollen hier nur ganz kurz die auf diesem Gebiet bisher vorliegenden Arbeiten erwähnt werden.

Stellen wir uns mit WEIMARN[3]) grundsätzlich auf den Standpunkt der Vektorialität der Materie, so darf man diese Vektorialität nicht nur auf die Atome und Moleküle beschränken, sondern auch auf

---

[1]) Kolloid-Ztschr. **47**, 314. 1929. [2]) Z. physikal. Chem. **138**, 85 ff. 1928.
[3]) WEIMARN, Die Allgemeinheit des Kolloidzustands. Theodor Steinkopff, Dresden 1925.

grössere, d. h. auch auf Teilchen von kolloider Grössenordnung ausdehnen. Tatsächlich zeigen alle unsere Versuche das Wirken dieser vektorialen Kräfte, indem sich die kolloiden Teilchen in bestimmter Weise zueinander ordnen und vielleicht unter Vermittlung der in Lösung befindlichen Moleküle oder einer um ein Teilchen sich befindenden beweglichen Adsorptionsschicht im Sinne VOLMERS[1]) miteinander zu Kristallen verwachsen. Die Geschwindigkeit, mit der dieser Kristallisationsprozess vor sich geht, wird sicherlich von verschiedenen Faktoren bestimmt, die zusammen das Endresultat des Prozesses ergeben. Unter ihnen kann man unterscheiden:

1. Die Grösse und Intensität der vektoriellen Kräfte. Man kann annehmen, dass infolge der verschiedenen Wachstumsgeschwindigkeit und Löslichkeit verschiedener Ebenen eines Kristalls, sich ein Kräftefeld ausbildet, das die Teilchen um so schneller zur Orientierung zwingt, je stärker sie in einer bestimmten Richtung beeinflusst werden. Man kann sich so vorstellen, dass Substanzen, die in langen dünnen Nadeln nur in einer Richtung wachsen, besser kristallisieren als andere.

2. Die Löslichkeit, indem sich naturgemäss die Molekeln infolge ihrer Kleinheit und grösseren Beweglichkeit schneller orientieren als grössere Teilchen.

3. Die chemische Konstitution, indem einfache Molekeln mit ausgesprochenen Dipoleigenschaften besser und schneller kristallisieren, als grosse, sperrig gebaute Molekeln (Komplexsalze) ohne solche Dipoleigenschaften. Letzteres betont HABER in seiner Veröffentlichung[2]) über amorphe Niederschläge und kristallisierte Sole, in welcher er den gesamten Kristallisationsprozess als das Ergebnis zweier Geschwindigkeiten darstellt, der Ordnungs- und Häufungsgeschwindigkeit, indem er beide Vorgänge nebeneinander herlaufend bezeichnet. Die durch Versuche bestätigte Theorie gibt zweifellos in mancher Beziehung gute Erklärungsmöglichkeiten, insbesondere auch für das oft beobachtete blitzartige Entstehen von Kristallen vergleichsweise löslicher Stoffe aus stark übersättigten Lösungen. Gleichwohl bietet sie in vielen Punkten mancherlei Schwierigkeiten. Ohne auf die von WEIMARN[3]) gemachten Einwände der Nichtberücksichtigung verschiedener Faktoren einzugehen, sei nur darauf hingewiesen, dass bei gleicher Häufungsgeschwindigkeit, d. h. bei gleichem Übersättigungsgrade, der

---

[1]) VOLMER, Zur Theorie der Kristallbildung. [2]) HABER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**, 1707. 1922. [3]) WEIMARN, Kolloidchem. Beih. **34**, 400. 1927.

Kristallisationsprozess bei verschiedenen Substanzen lediglich auf Unterschieden in der Ordnungsgeschwindigkeit zurückzuführen sein müsste. Diese sollte man nach Haber um so grösser annehmen, je weniger löslich der Stoff ist. Tatsächlich besteht ein solcher Zusammenhang nicht. Unsere Versuche haben gezeigt, dass Stoffe trotz gleicher oder grösserer Löslichkeit schneller kristallisieren als solche mit kleinerer Löslichkeit. Auch wenn man nach Haber die Kristallisationswärmen als Mass für die Ordnungsgeschwindigkeit ansieht, so müsste man in vielen Fällen zu entgegengesetzten Ergebnissen gelangen.

Dagegen scheint, worauf Bancroft[1]) hinweist, der Begriff der Kernzahl eine allgemeinere Bedeutung zu besitzen. Volmer und Weber[2]) haben auf die Beziehungen zwischen Kernzahl und Übersättigungsgrad hingewiesen, indem die Kernzahl um so grösser wird, je grösser der Übersättigungsgrad ist. Tatsächlich haben unsere Versuche gezeigt, dass diese Beziehung zutrifft, indem die Grösse der Kristalle mit wachsender Übersättigung abnimmt.

Zusammenfassung.

1. In Fortsetzung früherer Versuche wurde durch Beobachtung im Ultramikroskop die Auflösung und Bildung von Kristallen in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht.

2. Es wurde allgemein zunächst bei der Auflösung von Kristallen das Auftreten von Submikronen beobachtet. Die Auflösung erfolgt in der Weise, dass ein Kristall zunächst vornehmlich an den Störungsstellen und längs den Spaltebenen aufgelockert wurde. Im weiteren Verlauf des Vorgangs lösten sich alsdann vielfach Stäbchen und perlenkettenartige Gebilde ab, die sich allmählich in mehr oder weniger stabile kleine Aggregate und Einzelsubmikronen mit lebhafter Brownscher Bewegung weiter auflösten. Die Lebensdauer dieser Submikronen war ausserordentlich verschieden.

3. Die Bildung der Kristalle vollzog sich in umgekehrter Richtung. Man beobachtete zunächst mehr oder weniger zahlreiche Submikronen, die sich zu kettenartigen Aggregaten aneinanderfügten; diese treten in manchen Fällen zu grösseren Kristallaggregaten zusammen, die sich schliesslich zu fertigen Kristallen umbilden. Dabei konnte man vielfach je nach den Wachstumsbedingungen mehr oder weniger zahlreiche Störungsstellen beobachten. Es wurde anschliessend

---

[1]) Bancroft, J. physic. Chem. **24**, 100. 1924. [2]) Volmer und Weber, Z. physikal. Chem. **119**, 277. 1926.

an Hand von Versuchen auf den Zusammenhang zwischen Kernzahl bzw. Grösse der Teilchen und den Übersättigungsgrad hingewiesen.

4. Unsere Beobachtungen führten zu einer Bestätigung der Smekalschen Theorie. Unsere Submikronen waren nach unserer Meinung auch der Grössenordnung nach mit den Smekalschen Gitterblöcken identisch.

5. Entsprechend den Annahmen Smekals sind zwei Löslichkeiten zu unterscheiden, die kolloiddisperse und die molekular- bzw. ionendisperse. Es zeigt sich, dass je nach der Grösse beider Löslichkeiten die Submikronen mehr oder weniger schnell gelöst werden, aber auch in etlichen Fällen völlig stabil sein können.

6. Entsprechend einem gelegentlichen Hinweis von Smekal wurde die Frage der grossen Molekeln von Stoffen wie Cellulose usw. erörtert. Es wurde die Überzeugung ausgesprochen, dass auch solche Stoffe aus Bausteinen von kolloider Grössenordnung durch die Wirkung von Nebenvalenzen oder sonstigen Aggregationskräften aufgebaut sind. Durch Spannung einer Kautschukmembran konnte unter dem Ultramikroskop die zunehmende Orientierung der stäbchenförmigen Kristallite festgestellt werden.

7. Durch Ausdehnung unserer Beobachtungen, insbesondere bei Peptisationsvorgängen wässeriger Chloroformsole mit Saponin usw., auf biologische Probleme, wie die Lösung der Lipoide, wurde auf die Möglichkeit hingewiesen, dass die Bildung der Granulae und ähnlicher Gebilde auf analogem Wege erfolgen könnte.

8. Die ausgeführten Beobachtungen wurden teilweise photographisch und kinematographisch aufgenommen.

Über die Lichtabsorption der Nitrophenole. I[1]).

Schwach alkalische wässerige Lösungen.

Von

J. Eisenbrand und H. v. Halban.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 11. 29.)

Einteilung von Lichtabsorptionsänderungen chemischer Verbindungen nach der Grösse der Veränderung des Absorptionskoeffizienten. — Unterscheidung wesentlicher und unwesentlicher Änderungen. — Anwendung auf die Lichtabsorption der Nitrophenole im Sichtbaren und im angrenzenden Ultraviolett. — Betrachtung eines Kreisprozesses. — Ein Zusammenhang zwischen der Stellung der Nitrogruppen zur Hydroxylgruppe und der Lichtabsorption bei Nitrophenolaten.

Bei Untersuchungen über die Abhängigkeit einer physikalischen Eigenschaft von dem Zustand oder der Art des Systems, insbesondere von der Zusammensetzung oder Konstitution chemischer Verbindungen, spielt vor allem die Aussage eine grosse Rolle, dass eine physikalische Konstante durch gewisse Veränderungen des Systems nicht beeinflusst wird. Genauere Untersuchungen zeigen gewöhnlich, dass wohl Veränderungen von kleinerer Grössenordnung stattfinden, die vielleicht innerhalb der Fehlergrenzen der ursprünglich verwendeten Methode lagen.

Viel Unklarheit, unnötige Polemik usw. entsteht dadurch, dass nicht versucht wird, klar festzulegen, welche Veränderungen als „wesentlich", welche als „nicht wesentlich" angesehen werden sollen.

Das Gesagte gilt kaum auf einem Gebiet in höherem Grade, als auf dem der Absorptionsspektren. Es sind überdies noch mehrere verschiedene Betrachtungsweisen in bezug auf etwaige Veränderungen nebeneinander üblich, und es handelt sich im Grunde hier nur um Versuche, einzelne Probleme mit Hilfe von mehr oder weniger undefinierten Begriffen zu lösen. Diese Sachlage beruht zum Teil auch darauf, dass bis vor kurzem fast ausschliesslich mehr oder weniger qualitative Methoden der Aufnahme von Absorptionsspektren üblich waren, über deren Fehlergrenzen die Meinungen erstaunlich weit auseinander gingen.

---

[1]) Die experimentellen Untersuchungen, über die hier berichtet wird, mussten im April 1929 aus äusseren Gründen abgebrochen werden. Es ist beabsichtigt, sie später wieder fortzusetzen.

Interessante Versuche zur Aufstellung von quantitativen Beziehungen liegen bekanntlich von Victor Henri vor[1]), die sich aber erst auf wenige ausgewählte Verbindungen beziehen.

Bei quantitativen Untersuchungen über die Beeinflussung der Lichtabsorption von Ionen durch die Bedingungen des Systems, in die wir auch die Anionen der Nitrophenole einbezogen hatten[2]), machten wir den Versuch, den Einfluss aufzuklären, den die Zahl und Stellung der Nitrogruppen auf das Absorptionsspektrum dieser Ionen haben. Hierbei gelang es, zunächst für verdünnte alkalische, wässerige Lösungen, durch Unterscheidung der optischen Effekte nach Grössenordnungen, zu einer einfachen Regelmässigkeit zu gelangen, über die im folgenden kurz berichtet wird.

Die Darstellung der Absorptionsspektren erfolgt in Diagrammen, in denen auf der Abszissenachse die Wellenlänge, bzw. die Frequenz am besten im logarithmischen Massstab[3]), auf der Ordinatenachse der Logarithmus des Extinktionskoeffizienten aufgetragen wird. Bei dem Versuch, Änderungen des Absorptionsspektrums quantitativ einzuteilen, kommt man vorläufig nicht um die Notwendigkeit herum, willkürlich eine Auswahl zu treffen und zu sehen, ob man damit weiter kommt. Unter anderem kann man horizontale oder vertikale Verschiebungen betrachten, vor allem aber wird man versuchen müssen, die Betrachtung auf charakteristische Teile des Spektrums zu beschränken.

---

[1]) Etudes de Photochimie. Paris 1919.

[2]) Vgl. H. v. Halban und L. Ebert, Z. physikal. Chem. **112**, 321. 1924. H. v. Halban und J. Eisenbrand, Z. physikal. Chem. **132**, 401, 433. 1928. Druckfehlerberichtigung: Z. physikal. Chem. **133**, 476. 1928. **134**, 334. 1928. H. v. Halban Z. Elektrochem. **34**, 489. 1928. Réunion int. de chim. phys. **1928**, 64.

[3]) In einem ganz bestimmten Verhältnis stehende Frequenzen verhalten sich vielfach ähnlich. Die ultravioletten Banden können z. B. vielfach als Oberbanden der ultraroten Banden aufgefasst werden (V. Henri, loc. cit.). Vgl. auch Heydweiller (Z. Physik **26**, 526. 1926), ferner die Feststellung von Fajans (Z. Physik **50**, 531. 1928), dass Gesetze, die beim gewöhnlichen Licht bezüglich der Refraktion gelten, neuerdings auch bei Röntgenstrahlen als wiederkehrend festgestellt wurden. Man gelangt so zu dem Schluss, dass die zweckmässigste Darstellung beim Vergleich verschiedener Spektralgebiete auch für die Abszisse die logarithmische ist (die auch bisher schon von einzelnen Autoren bevorzugt wurde). Durch die logarithmische Darstellung auf der Abszisse kann die Verwandtschaft zweier Schwingungen selbst sehr verschiedener Frequenz zum Ausdruck gebracht werden (vgl. die Literaturangaben im Landolt-Börnstein, Bd. II, S. 894). Ausserdem ist es gleichgültig, ob man λ oder ν logarithmisch aufträgt, da die Abstände zweier λ und zweier ihnen entsprechender ν jetzt identisch sind.

Im Falle der Nitrophenolanionen liegt es nahe, die Betrachtung auf das Gebiet zwischen 300 und 500 mμ zu konzentrieren (siehe Fig. 1). Es liegt weiter nahe, anzunehmen, dass sich hier die optischen Wirkungen der Nitrogruppe äussern, während die Absorption im kurzwelligeren Teil von Benzol bzw. Phenol herrührt, deren Veränderungen sekundär und wenig übersichtlich sein werden.

Eine Durchmusterung einer grösseren Zahl von Spektren aus der betrachteten Klasse von Verbindungen ergab nun, wenn man die genannte Bande auf Vertikalverschiebungen betrachtet, dass man zweckmässig drei Grössenklassen von Verschiebungen unterscheidet: $\Delta \log \varepsilon \geqq 3$, $\Delta \log \varepsilon \sim 1$, $\Delta \log \varepsilon \leqq 0{\cdot}2$. Da sich diese Verschiebungen auf den Logarithmus des Extinktionskoeffizienten beziehen, entsprechen diese Veränderungen den Grössenordnungen 1:1000, 1:10, 1:1·6 in der Änderung des Extinktionskoeffizienten.

Die zuletzt genannte Verschiebung würde für die früher ausschliesslich, aber auch heute noch häufig verwendete Methode von HARTLEY-BALY nicht mehr festzustellen, Spektren, die sich um diesen Betrag unterscheiden, also als identisch zu betrachten sein. Wir können sie für die Zwecke unserer Betrachtung der Kürze halber als „gleich“ bzw. die betreffenden Unterschiede als „tertiär“ bezeichnen. Verschiebungen der nächsten Grösse sollen als „sekundär“, der dritten als „primär“ bezeichnet werden[1]).

Der experimentelle Teil der Untersuchung bestand in der Aufnahme der Absorptionsspektren in dem Spektralbereich von etwa 250 bis 550 mμ, wo sämtliche Nitrophenole eine charakteristische Lichtabsorption besitzen[2]).

---

[1]) Bei der Entwicklung unserer Vorstellungen über die Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und Elektrolytnatur organischer Verbindungen hat die Betrachtung der Lichtabsorption von Nitroverbindungen schon früher eine grosse Rolle gespielt. Es handelt sich hauptsächlich um Untersuchungen, die von A. HANTZSCH und seinen Schülern mittels der photographischen Methode von HARTLEY-BALY durchgeführt wurden (vgl. besonders E. P. HEDLEY, B. **41**, 1195. 1908. A. HANTZSCH und F. HEIN, B. **52**, 502. 1919; ferner auch E. C. C. BALY und C. H. DESCH, J. Chem. Soc. London **93**, 1757. 1908, Fig. 1 und 8; vgl. auch P. PFEIFFER, Organische Molekülverbindungen). [2]) H. v. HALBAN und L. EBERT, Z. physikal. Chem. **112**, 321. 1924. T. EWAN, Proc. Royal Soc. London **137**, 57. 1895. Es wurde mit der lichtelektrischen Zweizellenanordnung von v. HALBAN und SIEDENTOPF gearbeitet. Vgl. H. v. HALBAN und J. EISENBRAND, Z. wiss. Photogr. **25**, 142. 1928 und die dort angeführten früheren Veröffentlichungen.

Die verdünnten Lösungen der Nitrophenole waren so schwach alkalisch, dass keine der später zu besprechenden Wirkungen konzentrierter Laugen zu befürchten war; die Konzentration an *NaOH* war meistens $1 \cdot 10^{-3}$, die Konzentration der Nitrophenole meistens $1 \cdot 10^{-4}$. Bei kleinen Extinktionskoeffizienten mussten natürlich grössere Konzentrationen verwendet werden.

Für Natriumpikrat und Natrium-α-dinitrophenolat (1, 2, 4) ergibt sich bereits aus Messungen von H. v. HALBAN und L. EBERT[1]), dass zwischen 436 und 334 mμ die Werte von ε nur wenig differieren, wie folgende Tabelle zeigt:

mμ	Pikrat	Dinitro-phenolat ε	Abweichung in Proz.	$\Delta \log \varepsilon$
436	4158	4542	9	0·037
405	8760	10070	14	0·057
366	12800	12410	3	0·013
334	11020	9831	12	0·049

Das Ergebnis der Messungen an α-Dinitrophenolat und Pikrat ist also folgendes: Es bestehen im Maximum der Bande Unterschiede bis zu höchstens 14%, was einem logarithmischen Unterschied von 0·057 entspricht. Dieser Unterschied in $\log \varepsilon$ übersteigt die Fehlergrenze einer quantitativen photographischen Methode; er liegt dagegen innerhalb der Fehlergrenzen der alten halbquantitativen Methoden.

Mit Hinblick auf die Genauigkeit der photoelektrischen Methode sind die Unterschiede nicht gering; wir bezeichnen sie im folgenden als tertiäre Unterschiede, sind uns aber dabei bewusst, dass diese Unterschiede, die in ihrer Grösse die von v. HALBAN und EBERT an den gleichen Stoffen gefundenen „Salzeffekte" nicht überschreiten, keinen wesentlichen chemischen Änderungen im Bau der die Lichtabsorption verursachenden „Chromophore" mehr entsprechen können. Fig. 1 gibt die Resultate graphisch wieder. Man sieht hier sehr deutlich, dass die gefundenen Unterschiede verschwindend klein gegenüber der Grösse der Bande sind[2]). Es wurden nun weiter die von EWAN[3]) für das α-Dinitrophenolat er-

[1]) Loc. cit., S. 344. [2]) Vom Benzol bzw. Nitrition gelangt man zu den Nitrophenolationen durch eine primäre Verschiebung (vgl. Figur). Die Absorption des Hexamethylbenzols ist nur wenig stärker als die des Benzols. Die Betrachtung dieses Stoffes ist einfacher als die des Benzols, das feine Einzelbanden in diesem Gebiet besitzt. [3]) T. EWAN, Proc. Royal Soc. London **137**, 57. 1895.

haltenen Daten mit den von uns an Pikrat erhaltenen Resultaten verglichen. Es ergab sich, dass auch im Sichtbaren, also in erheblichem Abstand vom Bandenmaximum, die Kurven von Pikrat und α-Dinitrophenolat einander überraschend ähnlich sind. Die Unterschiede sind wieder von der Grössenordnung von Salzeffekten und von der Grösse später zu behandelnder Temperatureffekte.

Diese Resultate erhalten nun eine neue Beleuchtung, wenn man, beginnend mit einem Mononitrophenol, betrachtet, welche Rolle die schrittweise Einführung einer Nitrogruppe in das Anion überhaupt spielt. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, folgenden „Kreisprozess" zu betrachten:

Die Pfeilrichtungen bedeuten den Übergang von einem zum anderen Nitrophenolat in bezug auf die Lichtabsorption. Wie zu sehen ist, sind die Spektren von zwei Gliedern dieses Kreises bereits teilweise bekannt. Auch für das o-Nitrophenolat und für das β-(1, 2, 6)-Dinitrophenolat haben A. Thiel und R. Diehl[1]) schon innerhalb eines beschränkten Spektralbereichs Zahlen angegeben (zwischen 400 und 500 mμ, loc. cit., Fig. 8, S. 501). Die Zahlen der letztgenannten Autoren lassen zwar schon eine Ähnlichkeit der Spektren von o-Nitrophenolat und β-Dinitrophenolat erkennen, jedoch fehlt ihnen das ausschlag-

[1]) A. Thiel und R. Diehl, Beiträge zur systematischen Indicatorenkunde (Sitzber. Ges. Bef. ges. Naturwiss., Marburg 1927). Diese Zahlen stimmen im allgemeinen gut mit den unserigen überein, sind aber nicht frei von Salzeffekten (Puffer), was besonders beim o—o-Dinitrophenolat eine Rolle spielen dürfte.

gebende Stück im Ultraviolett, das die Bandenabsorption zum Ausdruck bringt. In Fig. 1 sind die von uns für die beiden Nitrophenole erhaltenen Resultate mitgeteilt. Wie man sieht, sind die Unterschiede zwischen den letztgenannten Nitrophenolen etwas grösser, als die zwischen α-Dinitrophenol und Pikrinsäure in schwach alkalischer Lösung, jedoch zeigt sich wieder eine bemerkenswerte Übereinstim-

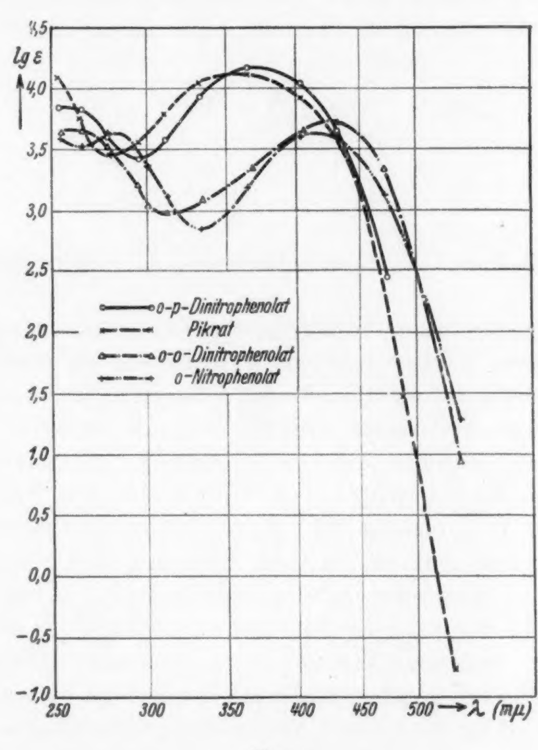


Fig. 1.

mung im Bandenmaximum, und es dürfte daher auch hier sich im wesentlichen um tertiäre Änderungen handeln, besonders wenn man im Vergleich dazu die grosse Lichtabsorptionsänderung betrachtet, wie sie beim Übergang vom o-Nitrophenolat zum α-(1, 2, 4)-Dinitrophenolat stattfindet (vgl. Fig. 1). Betrachtet man also den Kreisprozess unter der vereinfachenden Annahme, dass die tertiären Änderungen ohne Bedeutung sind, so ergibt sich:

Hierbei bedeutet S = Spektraländerung, O = keine Spektraländerung.

Die nach Definition statthabenden Gesamtabsorptionsveränderungen in diesem Kreisprozess sind nicht grösser als etwa solche, wie sie beim Übergang vom Mono- zum Dinitrotriphenylmethan stattfinden[1]. Solche Änderungen wurden oben als sekundär bezeichnet. Primäre Änderungen finden demnach in diesem Kreisprozess überhaupt nicht statt, d. h. solche Änderungen, wie sie zur Erzeugung der Bande überhaupt nötig sind ($\Delta \log \varepsilon = 3$ bis 4), und wie sie beim Übergang vom Mono- zum Dinitromethan in alkalischer Lösung stattfinden[1]. Also wird die grosse Bande sämtlicher Nitrophenole [$\log \varepsilon = (3$ bis $4)$] schon durch eine einzige Nitrogruppe erzeugt. Weitere Nitrogruppen verschieben gegebenenfalls die Banden um 60 bis 70 mμ und um höchstens $\Delta \log \varepsilon = 1$, sonst aber sind die Änderungen der Lichtabsorption der genannten Verbindungen im Vergleich zu den Unterschieden bei Mono- und Dinitromethan in alkalischer Lösung gering. Gegenstand unserer Betrachtung ist also die eigenartige Abhängigkeit der zwar sekundären aber nach Definition noch wesentlichen Änderungen, die in diesem Kreisprozess stattfinden.

Eine zweite Nitrogruppe hat gegebenenfalls nicht einmal mehr sekundäre Änderungen der Lichtabsorption zur Folge, sondern nur noch tertiäre. Andererseits kommt manchmal einer dritten

---

[1]) Vgl. die oben angeführten Arbeiten von A. Hantzsch und seinen Schülern.

Nitrogruppe (Übergang von β-Dinitrophenolat zu Pikrat) eine genau so grosse Wirkung zu, wie sie einer zweiten Nitrogruppe in diesen Verbindungen überhaupt maximal zukommen kann: Sie bringt eine sekundäre Änderung zustande.

Um jeden Einwand zu entkräften, dass eine Nitrogruppe niemals die Absorptionshöhe der Bande einer Polynitroverbindung in alkalischer Lösung erzeugen könne (tatsächlich hat nämlich zufälligerweise das *o*-Nitrophenol noch nicht die volle maximale Höhe der Bande,

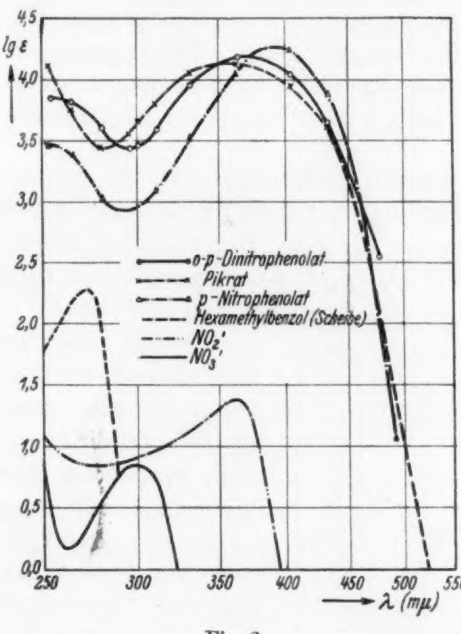


Fig. 2.

wie sie Pikrinsäure hat), verweisen wir auf das Spektrum von *p*-Nitrophenolat (Fig. 2). Dessen Bande übertrifft an Höhe sogar die des Pikrats. Ein Vergleich zeigt, dass die Unterschiede zwischen *p*-Nitrophenolat und *o*-*p*-Dinitrophenolat geringer sind, als die zwischen *o*-*p*-Dinitrophenolat und *o*-Nitrophenolat, dagegen grösser als die Unterschiede zwischen Pikrat und *o*-*p*-Dinitrophenolat. Sie überschreiten an einzelnen Stellen bedeutend die Grösse der Änderungen, wie sie bei dem oben besprochenen Kreisprozess noch für Verbindungen „gleicher" Lichtabsorption zulässig sind; wir bezeichnen also die Änderung beim Übergang vom *p*-Nitrophenolat zum *o*-*p*-Di-

nitrophenolat folgerichtig als sekundäre Änderung. Fasst man alles Mitgeteilte nochmals zusammen, so ergibt sich

Gleichheit für

o-Nitrophenolat	*o*-*o*-Dinitrophenolat
o-*p*-Dinitrophenolat	*o*-*o*-*p*-Trinitrophenolat (Pikrat)

Ungleichheit für

o-Nitrophenolat	*p*-Nitrophenolat
p-Nitrophenolat	*o*-*p*-Dinitrophenolat
o-*o*-Dinitrophenolat	*o*-*p*-Dinitrophenolat
o-Nitrophenolat	*o*-*p*-Dinitrophenolat
o-*o*-Dinitrophenolat	*o*-*o*-*p*-Trinitrophenolat

Aus dieser Tabelle ersieht man, dass all diesen letzteren Übergängen, im Gegensatz zu den vorher genannten, gemeinsam ist, dass eine Nitrogruppe in den Benzolkern eintritt, in einer Stellung zur *OH*-Gruppe, die bisher noch nicht vorhanden war. Daraus lässt sich folgender Satz ableiten:

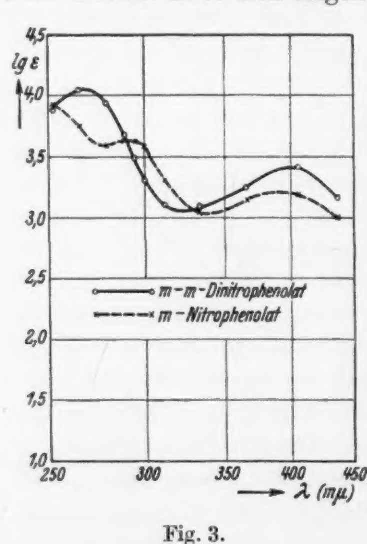


Fig. 3.

„Wenn eine Nitrogruppe in den Benzolkern eintritt oder aus ihm weggenommen wird, in einer Stellung zur *OH*-Gruppe, die beim Einführen noch nicht vorhanden war, oder bei der Wegnahme nicht mehr vorhanden ist, ändert sich die Lichtabsorption in der Bande des Nitrophenolats sekundär (Änderungen im log ε bis zu 1), gleichgültig, ob die betreffende Nitrogruppe die zweite ist oder nicht. Wenn eine Nitrogruppe in den Benzolkern eintritt oder aus ihm weggenommen wird in einer Stellung, die bisher schon vorhanden war, ändert sich die Lichtabsorption des betreffenden Nitrophenolats nicht (= tertiär = Salzeffekt[1])), gleichgültig, ob diese Nitrogruppe nur die dritte oder sogar die zweite ist."

[1]) Vgl. Abhandlung III: erscheint demnächst.

Es wurden nun noch die Spektren der alkalischen Lösungen des *m*-Nitrophenols und des *m*-*m*-Dinitrophenols aufgenommen, um festzustellen, ob auch diese der Regel gehorchen. *Wie Fig. 3 zeigt, ist das durchaus der Fall*: Diese Spektren unterscheiden sich auffallend von den bisher betrachteten insofern, als die langwellige Bande wesentlich niedriger und flacher ist (der sekundäre Effekt, der dem Ersatz der in *o*- oder *p*-Stellung befindlichen Nitrogruppe durch eine solche in *m*-Stellung entspricht). Aber die beiden Spektren unterscheiden sich voneinander nicht, d. h. nur tertiär.

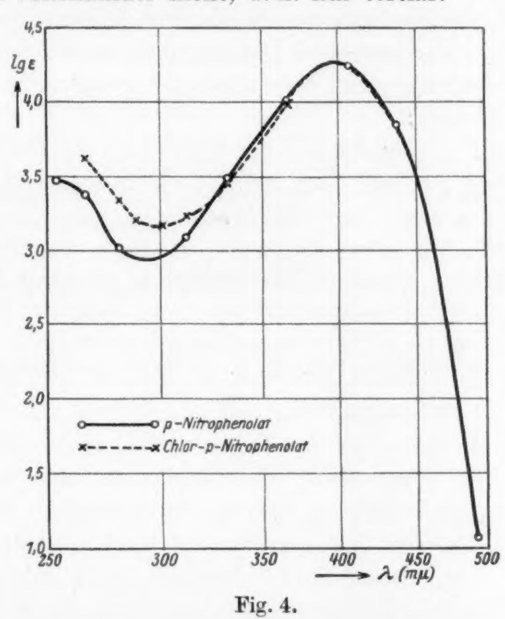


Fig. 4.

Schliesslich wurde in diesem Zusammenhang noch ein Ergebnis erhalten, das nicht des Interesses entbehrt: Die Einführung des *Cl*-Atoms in *o*-Stellung zur *OH*-Gruppe, wobei die Dissoziationskonstante um 3·5 Zehnerpotenzen erhöht wird, lässt die Nitrobande so unberührt, dass der Unterschied zwischen den beiden Spektren besonders im Maximum in dem angewandten Massstab kaum zum Ausdruck gebracht werden kann (vgl. Fig. 4)[1].

Dieser letzte Versuch zeigt die Bevorzugung, die der Nitrogruppe bei der Erzeugung von Lichtabsorption bei Benzolderivaten zukommt, eine Tatsache, die durch die Ergebnisse von A. THIEL und

[1]) Für die Einführung von *Br* gilt ähnliches.

R. DIEHL[1]) an nitrierten Phenolphthaleinen bestätigt wird. Es muss noch darauf hingewiesen werden, dass der aufgestellte Satz bei einer Reihe anderer Nitrophenolate Voraussagen über die zu erwartende Lichtabsorption gestattet. Es wird in späteren Abhandlungen über solche Versuche weiter berichtet werden. Auch die Frage, welchen wesentlichen Unterschieden im Bau der Moleküle diese Lichtabsorptionsänderungen entsprechen, soll später erörtert werden.

Zusammenfassung.

Es wurden die Absorptionsspektren der Anionen (schwach alkalische Lösungen) von Mono- und Dinitrophenolen und der Pikrinsäure mittels der photoelektrischen Zweizellenanordnung aufgenommen.

Dabei ergab sich:

1. dass die Stellung der Nitrogruppen im Benzolkern die Lichtabsorption dieser Verbindungen wesentlich beeinflussen kann (Änderungen in ε um etwa eine Zehnerpotenz),

2. dass zwischen dem spektralen Einfluss neu hinzutretender zweiter oder dritter Nitrogruppen und ihrer Stellung eine einfache Beziehung besteht.

[1]) A. THIEL und R. DIEHL, loc. cit., S. 498 bis 501, 506 bis 513.

Adsorptionsvorgänge an koagulierenden Niederschlägen.

I. Adsorption von Blei, Wismut und Thallium an Silber- und Mercurohalogeniden.

Von

Ludwig Imre.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, chemisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 9. 12. 29.)

Allgemeines über die Adsorption radioaktiver Ionen und über die daraus zu ziehenden Folgerungen. — Adsorptionsisothermen an koagulierenden Silberhalogeniden. — Der Adsorptionsrückgang während der Koagulation. — Gestörte Adsorptionsgleichgewichte an koagulierenden Niederschlägen. — Vergleichende Übersicht über das Adsorptionsvermögen der Silber- und der Mercurohalogenide.

Allgemeines.

Unsere Kenntnisse über den Mechanismus der Adsorption und Fällung kleiner Substanzmengen an oberflächenreichen Niederschlägen hat in den letzten Jahren dadurch eine wesentliche Förderung erfahren, dass man bei solchen Untersuchungen die in praktisch gewichtsloser Menge leicht nachweisbaren radioaktiven Isotopen einer Anzahl chemischer Grundstoffe als Indicatoren für die letzteren heranzog. Die Ergebnisse gipfelten in der Aufstellung zweier Sätze[1]), des Fällungssatzes und des Adsorptionssatzes von O. Hahn. Die Sätze wurden dann in einer neueren Untersuchung von O. Hahn und L. Imre[2]) an einem grösseren experimentellen Material bestätigt und die Ergebnisse anderer Forscher in Übereinstimmung damit gefunden.

Nach diesen Sätzen wird das radioaktive Ion bei der eigentlichen Fällung in das Gitter des Kristalls eingebaut und praktisch homogen durch den ganzen Niederschlag verteilt, während die Adsorption durch die — dem betreffenden radioaktiven Ion entgegengesetzte — Oberflächenladung des inaktiven Niederschlags bewirkt wird. Diese Sätze haben sich auch als Arbeitsprinzip bei der Erforschung von Elementarprozessen in Lösungen als vorteilhaft erwiesen, und ermöglichen in qualitativer Hinsicht eine sehr einfache Orientierung auf

---

[1]) O. Hahn, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**, 2015. 1926. Naturwiss. **14**, 1197. 1926.
[2]) O. Hahn und L. Imre, Z. physikal. Chem. **144**, 161. 1929.

dem grossen Gebiet der Mischkristallbildung und Adsorption kleinster Substanzmengen in oder an grösserem Trägermaterial.

Die weitere Aufgabe ist nun, die sehr komplizierten Vorgänge, die sich bei dem Kristalleinbau bzw. bei der Adsorption radioaktiver Ionen an kristallinen Niederschlägen abspielen, auch in quantitativer Beziehung zu verfolgen, und die mit Hilfe der sehr bequemen radioaktiven Messungsmethode erhaltenen Erfahrungen zur Klärung allgemeiner Fragen hinsichtlich der Eigenschaften fester Körper heranzuziehen. In der vorliegenden Arbeit soll ein erster Beitrag in dieser Richtung in bezug auf die Adsorption geliefert werden.

Die Fragen, die sich hier aufdrängen, sind sehr mannigfaltig. Vor allem ist zu entscheiden, unter welchen Bedingungen und in welchem Masse ein bei schneller Fällung entstandener, in äusserst feiner Zerteilung vorliegender Niederschlag — wie man ihn gewöhnlich bei derartigen Adsorptionsversuchen herstellt — als Adsorbens den bekannten kolloidchemischen Gesetzmässigkeiten entspricht. Als Kriterium in dieser Beziehung gilt in erster Reihe der Verlauf der Adsorptionsisothermen.

Ein solcher, anfangs sehr oberflächenreicher Niederschlag erleidet nun je nach seiner chemischen Zusammensetzung und seiner molekularen Struktur zeitliche Veränderungen hinsichtlich seiner Oberflächenbeschaffenheit und Oberflächenladung. Die Oberfläche ändert sich durch Koagulation und Kristallisation; und einfache Versuche zeigen, dass diese Änderungen einen bestimmten zeitlichen Verlauf auch der Adsorption nach sich ziehen: die Adsorption geht im allgemeinen zurück. Die quantitative Verfolgung dieses Adsorptionsrückganges während der Koagulation, sowie der hier mitspielenden Faktoren, ist offenbar auch vom kolloidchemischen Standpunkt aus eine wichtige Frage.

Bei dem Adsorptionsrückgang (der Desorption) zeigen sich nun gewisse Erscheinungen, die aller Wahrscheinlichkeit nach auf eine sekundäre Einwirkung der Oberflächengestaltung während der Koagulation zurückzuführen sind: es treten scharf ausgeprägte Verzögerungen der Desorption auf. Diese Erscheinungen sind deshalb von Bedeutung, weil sie einen näheren Einblick in die einzelnen Phasen der Oberflächenvorgänge zu gestatten scheinen.

Der wesentlichste Faktor bei der Adsorption selbst — der Betrag der Oberflächenladung — hängt von sehr vielen und zur Zeit noch schwer zu übersehenden Bedingungen ab; sehr wesentlich kommt hier

der Molekülbau des Adsorbens in Frage. Eine einwandfreie experimentelle Grundlage für diesbezügliche Folgerungen zu schaffen, erscheint erst allmählich, nach der Beantwortung obiger und anderer, mit diesen eng zusammenhängenden Fragen an Hand des Experiments möglich. Als Vorstufe zum Ausbau einer derartigen Systematik dient der unmittelbare Vergleich im Adsorptionsvermögen solcher analog zusammengesetzten Stoffgruppen, wie es die hier zu behandelnden Silber- und Mercurohalogenide sind.

Der hier kurz skizzierte Fragenkomplex wurde zunächst mit den Zerfallsprodukten des aktiven Niederschlags der Thoremanation — *Th*B (Blei), *Th*C (Wismut) und *Th*C'' (Thallium) — als Adsorbenda in Angriff genommen[1]). Über Versuche mit den Elementen der letzten Reihe des periodischen Systems — *Ra*, *Ac*, *Th*, *Pa* — soll später berichtet werden. Die vorliegende Mitteilung zerfällt also in folgende Kapitel:

1. Versuchsanordnung.
2. Adsorptionsisothermen für die Silberhalogenide.
3. Adsorption und Desorption an den Silberhalogeniden.
4. Gestörte Adsorptionsgleichgewichte an koagulierenden Niederschlägen.
5. Vergleichende Betrachtung des Adsorptionsvermögens der Silber- und der Mercurohalogenide.

1. Versuchsanordnung.

Alle die hier zu besprechenden Versuche wurden mit Überschuss von Halogenid, also bei negativer Oberflächenladung ausgeführt, und zwar auf die Weise, dass man je 2 cm³ 0·1 norm. $AgNO_3$- bzw. 4 cm³ 0·05 norm. $HgNO_3$-Lösung[2]) aus Büretten unter Umrühren zu der Halogenidlösung zufliessen liess; die Büretten waren so eingestellt, dass das Vermischen durchschnittlich 20 Sekunden dauerte. Das Gesamtvolumen war — wo nichts anderes bemerkt wird — genau 10 cm³. Das radioaktive Präparat befand sich in der Halogenidlösung; nur

---

[1]) Genau die gleichen Ergebnisse würden natürlich mit den entsprechenden Isotopen der Radiumreihe, dem *Ra*B, *Ra*C und *Ra*C'' erzielt werden. Doch ist das Arbeiten mit den Zerfallsprodukten der Thorreihe wegen ihrer durchwegs grösseren Halbwertszeit wesentlich bequemer, im Falle des Thalliumisotops nur mit dem *Th*C'' durchzuführen (Halbwertszeit für *Th*B = 10·6 Stunden, *Th*C = 1 Stunde, *Th*C'' = 3·2 Minuten). [2]) Die $HgNO_3$-Lösung enthielt etwa 0·005 norm. freie HNO_3 und wurde über metallischem *Hg* aufbewahrt.

bei besonderen (von Fall zu Fall erwähnten) Versuchen wurde das aktive Präparat erst nach der Fällung zugegeben, um zu entscheiden, ob nicht auch dieser Umstand die Resultate beeinflusst.

Nach dem Vermischen wurden die niederschlaghaltigen Lösungen noch 2 Minuten umgerührt und je nach der speziellen Natur der vorliegenden Untersuchung in bestimmten Zeitpunkten durch Membranfilter (Sorte 10 bis 20 Sekunden) abgesaugt, wobei die Niederschläge möglichst nur mit dem Glasstab, und nur die letzten Spuren desselben mit wenig Wasser auf das Filter gebracht wurden; im übrigen wurden die Niederschläge möglichst nicht nachgewaschen.

Die Messung des Niederschlags bzw. des Filtrats geschah mit Hilfe der γ-Strahlung der anwesenden radioaktiven Substanz. Wenn es sich um die Adsorption von *Th*B und von *Th*C handelte, wurde im allgemeinen auch die Aktivität der niederschlaghaltigen Lösungen unmittelbar vor der Trennung gemessen. Nach der Trennung wurde die Aktivität vom Niederschlag bzw. Filtrat in den ersten Stunden messend verfolgt, und aus den so erhaltenen Aktivitätskurven wurden die Anfangsaktivitäten extrapoliert und ihre Summe mit der vor der Trennung gemessenen Gesamtaktivität kontrolliert. Das Verhältnis der extrapolierten Anfangsaktivitäten wurde als Adsorptionsverhältnis für das *Th*C angenommen. Zwecks Bestimmung der *Th*B-Adsorption wurden die Präparate in der Regel am anderen Tage, manchmal auch schon etwa 7 bis 8 Stunden nach der Trennung gemessen, also zu einer Zeit, in der das radioaktive Gleichgewicht zwischen *Th*B und *Th*C sicher erreicht ist.

Bei dem *Th*C″ (Thallium), das getrennt von seinen Muttersubstanzen *Th*B und *Th*C zur Verwendung kam, wurde die endgültige Messung unmittelbar nach der Trennung vorgenommen. Die schnell abnehmende Aktivität von Niederschlag und Filtrat wurde hier abwechselnd in bestimmten Zeitpunkten mehrmals gemessen und aus den so erhaltenen Daten wurde auf einen bestimmten Zeitpunkt interpoliert bzw. extrapoliert (z. B. auf die Zeit der Trennung).

Die Abklingungskurven haben ergeben, dass das *Th*C″ sich für diese Versuche sehr rein und dabei schnell darstellen liess, indem man in stark aktiven *Th*B-*Th*C-*Th*C″-Lösungen eine $Fe(OH)_3$-Fällung vornahm[1]). Aus der sauren Lösung des aktiven Niederschlags der Thoremanation wurden etwa 20 mg $Fe(OH)_3$ bei einem ganz geringen

[1]) Diese Herstellungsweise wurde schon vor dieser Arbeit bei Adsorptionsversuchen von Fräulein Dr. N. Feichtinger im hiesigen Institut erprobt.

Ammoniaküberschuss in der Wärme gefällt und die darüberstehende, geklärte Lösung durch Filtrierpapier dekantiert. Der Niederschlag hält die Gesamtmenge des *Th*B und *Th*C zurück, während das leichtlösliche *Th*C''-(Thallo-) Hydroxyd im Filtrat bleibt; dieses erste Filtrat wurde weggeschüttet, weil es noch viel Ammoniak enthielt. Das *Th*C'' regeneriert sich im Niederschlag in etwa 30 Minuten praktisch bis zur Gleichgewichtsmenge. Um es aus dem Niederschlag möglichst vollständig herauszugewinnen, wurde das $Fe(OH)_3$ mit 2 cm³ 0·1 norm. Säure (je nach dem Zweck mit HCl, HBr oder HNO_3) peptisiert, dann mit 2 Tropfen 10% iger NH_3 gefällt, je nach den Versuchsbedingungen eventuell noch mit destilliertem Wasser auf 4 bis 5 cm³ verdünnt und wie oben durch quantitatives Filtrierpapier abfiltriert. Das Volumen wurde von vornherein so gewählt, dass vom Filtrat eine bestimmte Anzahl Kubikzentimeter auspipettiert werden konnte und dabei möglichst wenig unausgenutzt zurückblieb. Die Halbwertszeit des *Th*C'' beträgt zwar nur 3·2 Minuten, aber die Präparate waren stark genug, um ihre γ-Aktivität etwa 15 Minuten lang nach der Filterung mit Sicherheit messend verfolgen zu können.

Tabelle 1. Rückgang der Adsorption des *Th*C'' (Thallium) an $AgBr$ infolge Belichtung. Adsorbens: $2 \cdot 10^{-4}$ Grammol $AgBr$ in 10 cm³ Br'-Ionenkonzentration = 0·28 norm.

Art der Belichtung	Belichtungs-dauer in Minuten	*Th*C'' adsorbiert %
Rotes Lampenlicht	—	95·0
Zerstreutes Tageslicht[1]) während des Filtrierens	2·5	41·8
Direktes Sonnenlicht während des Filtrierens	2·5	16·7
„ „ „ „ „	0·5	44·0
„ „ „ „ „	2·0	20·4

Die Herstellung der — meistens kolloiden — Niederschläge, sowie die Trennung wurden bei den auf das *Th*C'' bezüglichen Versuchen immer bei rotem Lampenlicht ausgeführt. Dies war deshalb notwendig, weil das Licht die Adsorption des *Th*C'' sehr stark rückgängig machen kann, wie aus der kleinen Zusammenstellung (Tabelle 1) hervorgeht. Welcher Anteil des Rückgangs dem Verlust an Ober-

[1]) Sonniger Apriltag.

flächenladung[1]) und welcher Anteil dem Oxydationsprozess $Tl^{+} \rightarrow Tl^{+++}$ durch das freiwerdende Br_2 [2]) infolge Belichtung zuzuschreiben ist, wurde hier nicht weiter untersucht.

Beim *Th*B und *Th*C liess sich dieser Lichteffekt — wenigstens in so kurzer Zeit — nicht mit Sicherheit feststellen. Die Realität der auf die Adsorption von *Th*B und *Th*C bezüglichen Versuche war also in dieser Hinsicht schon dadurch vollkommen sichergestellt, dass sie bei stark abgedämpftem gelblichem Lampenlicht gemacht wurden. Wenn aber die Niederschläge längere Zeit stehen gelassen werden sollten (vgl. weiter unten), dann wurde auch bei den *Th*B-*Th*C-Versuchen nicht nur das weisse, sondern überhaupt alles Licht vermieden.

Ausser diesen allgemeinen Massnahmen sollen im folgenden noch die eventuellen speziellen Versuchsbedingungen näher angegeben werden.

2. Adsorptionsisothermen für koagulierende Silberhalogenide.

Zur Untersuchung der Isothermen mit Hilfe der radioaktiven Indicatormethode ist ausser dem *Th*B (Blei) auch das *Th*C'' (Thallium) sehr geeignet, da auch bei den Thallohalogeniden wohldefinierte Löslichkeits- und Dissoziationsverhältnisse vorliegen. Die verhältnismässig gute Löslichkeit des $PbCl_2$ ermöglichte es, die Messungen auf einen Konzentrationsbereich von mehreren Zehnerpotenzen auszudehnen. Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur (etwa 20° C) ausgeführt und insbesondere dafür gesorgt, dass Fällungen und Filtrierungen unter denselben Bedingungen geschahen, besonders was die Zeitdauer der einzelnen Operationen betraf; die Zeit zwischen Fällung und Filtration wurde bei den *Th*B-*Th*C-Versuchen zu 5 Minuten, bei den *Th*C''-Versuchen zu 4 Minuten gewählt. Nur auf diese Weise liessen sich die Resultate gut reproduzieren, auch davon unabhängig, ob die mit dem radioaktiven Isotop versetzte $Pb^{\cdot\cdot}$- bzw. $Tl^{\cdot}$-Lösung vor oder unmittelbar nach der Herstellung des kolloiden Niederschlags zugegeben wurde. Im Falle von $AgCl$ und $AgBr$ lagen die Halogenidlösungen in Form von Halogenwasserstoffsäure, beim AgJ in Form von KJ vor; in diesem letzteren Falle wurde eine genügende Menge HNO_3 hinzugefügt, um das eventuelle Kolloidwerden von *Th*B zu verhindern.

Es mögen hier nur zwei Serien von Resultaten, die bei diesen Versuchen gefunden wurden, in ihrer Vollständigkeit mitgeteilt werden;

[1]) A. Lottermoser und W. Petersen, Z. physikal. Chem. **133**, 90. 1928.
[2]) K. Sponholz, Z. anorgan. Chem. **31**, 519. 1892.

Tabelle 2. Adsorption von Pb + *Th*B an $AgCl$ in Abhängigkeit von der $PbCl_2$-Konzentration. Cl'-Überschuss = 0·10 norm.; $H^{\cdot}$-Konzentration = 0·12 norm.

Tabelle 2. Adsorption von $Pb + Th$B an $AgCl$ in Abhängigkeit von der $PbCl_2$-Konzentration. Cl'-Überschuss = 0·10 norm.; $H^{\cdot}$-Konzentration = 0·12 norm.

$PbCl_2$ zugegeben Grammol/10 cm³	$Pb + Th$B adsorbiert %	X Grammol	log x	p Grammol/Liter	log p	$\frac{1}{n}$	Bemerkungen
—	88·6	—	—	—	—	—	ThB allein
$1·25 \cdot 10^{-9}$	88·6	$1·108 \cdot 10^{-9}$	0·04454 — 9	$0·142 \cdot 10^{-7}$	1·15229 — 9	—	
$1·25 \cdot 10^{-8}$	86·0	$1·075 \cdot 10^{-8}$	1·03141 — 9	$1·75 \cdot 10^{-7}$	2·24304 — 9	0·905	
$1·25 \cdot 10^{-7}$	62·8	$7·85 \cdot 10^{-8}$	1·89487 — 9	$4·65 \cdot 10^{-6}$	3·66745 — 9	0·735	Teilweise Flockung
$2·50 \cdot 10^{-7}$	49·4	$1·235 \cdot 10^{-7}$	2·09167 — 9	$1·265 \cdot 10^{-5}$	4·10209 — 9	0·694	
$5·0 \cdot 10^{-7}$	33·4	$1·670 \cdot 10^{-7}$	2·22272 — 9	$3·33 \cdot 10^{-5}$	4·52244 — 9	0·646	Zunehmende
$1·0 \cdot 10^{-6}$	21·7	$2·17 \cdot 10^{-7}$	2·33646 — 9	$7·83 \cdot 10^{-5}$	4·89376 — 9	0·612	Ausflockung
$2·5 \cdot 10^{-6}$	12·1	$3·03 \cdot 10^{-7}$	2·48144 — 9	$2·197 \cdot 10^{-4}$	5·34183 — 9	0·581	↓
$2·5 \cdot 10^{-5}$	2·05	$5·13 \cdot 10^{-7}$	2·71012 — 9	$2·448 \cdot 10^{-3}$	6·38881 — 9	0·509	Fast vollständige Koagulation

Tabelle 3. Adsorption von $Pb + Th$B an AgJ in Abhängigkeit von der PbJ_2-Konzentration. J'-Überschuss = 0·008 norm.; $H^{\cdot}$-Konzentration = 0·08 norm.

$Pb(NO_3)_2$ zugegeben Grammol/12 cm³	$Pb + Th$B adsorbiert %	X Grammol	log x	p Grammol/Liter	log p	$\frac{1}{n}$	Bemerkungen
—	53·5	—	—	—	—	—	ThB allein
$1·6 \cdot 10^{-9}$	54·0	$0·864 \cdot 10^{-9}$	— 0·06349 — 9	$0·613 \cdot 10^{-7}$	1·78746 — 9	—	
$1·6 \cdot 10^{-8}$	51·3	$8·21 \cdot 10^{-9}$	+ 0·91434 — 9	$6·49 \cdot 10^{-7}$	2·81224 — 9	0·954	
$4·0 \cdot 10^{-8}$	49·8	$1·992 \cdot 10^{-8}$	1·29929 — 9	$1·673 \cdot 10^{-6}$	3·22350 — 9	0·945	
$1·6 \cdot 10^{-7}$	44·6	$7·136 \cdot 10^{-8}$	1·85345 — 9	$7·387 \cdot 10^{-6}$	3·86847 — 9	0·921	
$4·0 \cdot 10^{-7}$	34·2	$1·368 \cdot 10^{-7}$	2·13609 — 9	$2·193 \cdot 10^{-5}$	4·34104 — 9	0·860	

Löslichkeit von PbJ_2 bei 0·008 norm. J'-Konzentration = $1·265 \cdot 10^{-4}$ Grammol/Liter[1]).

[1]) Aus dem Löslichkeitsprodukt = $8·1 \cdot 10^{-9}$ (Abegg, Handb. d. anorgan. Chem. [II], **3**, 665).

die Zahlenwerte in den beiden Tabellen 2 und 3 sind der FREUNDLICHschen Formel $x = a \cdot p^{\frac{1}{n}}$ (x = adsorbierte Menge, p = Gleichgewichtskonzentration in der Lösung, a und $\frac{1}{n}$ Konstanten) entsprechend verzeichnet. Die Daten sind Mittelwerte von mindestens je zwei Versuchen.

Man sieht aus den Tabellen, dass der Wert von $\frac{1}{n}$ beim $AgCl$ mit zunehmender $PbCl_2$-Konzentration sehr rasch, beim AgJ aber innerhalb eines Konzentrationsbereichs von etwa 1 : 100 nur sehr wenig abnimmt. Bei grösseren HNO_3-Konzentrationen — also bei kleinerer Beständigkeit des Sols — wurde auch beim AgJ keine Konstanz von $\frac{1}{n}$ mehr gefunden. Daraus kann man schliessen, dass umgekehrt bei noch grösserer Stabilität der AgJ-Sole die FREUNDLICHsche Gleichung wohl noch genauer als in obigem Falle erfüllt sein wird.

Die Ergebnisse einer ganzen Reihe analoger Versuche, die noch durchgeführt wurden, bewegen sich innerhalb der in den obigen Tabellen angegebenen Grenzen. Auch für das Thallium (ThC'') wurden ähnliche Ergebnisse beobachtet, wie die Zusammenstellung der Tabelle 4 zeigt.

Tabelle 4. Änderung von $\frac{1}{n}$ mit zunehmender $Tl^{\cdot}$-Konzentration für die Adsorption von $AgCl$ und $AgBr$.

$Tl^{\cdot}$ zugegeben Grammol/10 cm³	$AgCl$		$AgBr$	
	Cl'-Überschuss norm.	$\frac{1}{n}$	Br-Überschuss norm.	$\frac{1}{n}$
$6.25 \cdot 10^{-9}$	—	—	0·28	0·826
$1.25 \cdot 10$	—	—	0·28	0·803
$1.875 \cdot 10^{-8}$	—	—	0·28	0·726
$3.125 \cdot 10^{-8}$	0·18	0·569	0·28	0·655
$6.25 \cdot 10^{-8}$	0·18	0·546	0·28	0·452
$3.125 \cdot 10^{-7}$	0·18	0·496	—	—
$6.25 \cdot 10^{-7}$	0·18	0·463	—	—
$1.25 \cdot 10^{-6}$	0·18	0·450	—	—
$6.25 \cdot 10^{-5}$	0·18	0·445	—	—

Auch dieser Zusammenstellung entnimmt man, dass in bezug auf die Isothermen gewisse Schwierigkeiten vorliegen; die Abweichungen von der Konstanz der Werte sind so gross, dass sie sicherlich auf

Versuchsfehler allein nicht zurückgeführt werden können. Man muss vielmehr nach einer anderen Erklärungsmöglichkeit suchen. Aus dem Vergleich der Tabellen 2 und 3 ergeben sich schon gewisse Hinweise für eine mögliche Erklärung: man erkennt, dass die Konstanz von $\frac{1}{n}$ insbesondere bei solchen Solen (z. B. $AgCl$) schnell aufhört, die sehr zur Koagulation neigen. Bei diesen Solen nimmt die Adsorption nicht nur mit zunehmender Adsorptivkonzentration, sondern auch mit zunehmender Zeit oft sehr stark ab. Es ist naheliegend anzunehmen, dass dieser Adsorptionsrückgang zu dem Verlauf der Isothermen in naher Beziehung steht[1]); wenn also die Gesetzmässigkeiten des Adsorptionsrückganges bekannt sind, kann man erwarten, auch eine Erklärung für den systematischen Gang der Konstanten $\frac{1}{n}$ zu finden.

Im folgenden Kapitel sind daher eine Anzahl Versuche über den Einfluss der Zeit auf Adsorptions- und Desorptionsvorgänge an Silberhalogeniden zusammengestellt.

3. Adsorption und Desorption an den Silberhalogeniden.

Zur Untersuchung über den Einfluss der Zeit erwies sich von den Gliedern des aktiven Niederschlags in erster Linie das *Th*B wegen seiner bequemen Halbwertszeit von 10·6 Stunden als besonders geeignet. Der Gang der Versuche war im allgemeinen der, dass je eine Serie von Solen derselben Substanz — unter genau denselben Bedingungen der Herstellungsweise, des Volumens, der Konzentration und auch der Temperatur — in Anwesenheit des mit dem radioaktiven Isotop „infizierten" Adsorbendums unter Umrühren hergestellt, die einzelnen Sole nacheinander in bestimmten Zeitpunkten durch Membranfilter abgesaugt und Filtrat bzw. Niederschlag auf ihre γ-Aktivität untersucht wurden. Dabei wurde angenommen, dass die einzelnen Sole unter sorgfältiger Konstanthaltung aller definierbaren Versuchsbedingungen im Zeitpunkt des Entstehens annähernd identische Eigenschaften — wie Oberflächenbeschaffenheit, Grösse der Ladung usw. — besitzen. Zwischen Herstellung und Filtration wurden die Sole ruhig stehen gelassen; nur während des Filtrierens wurden sie aufgewirbelt zwecks Entfernung der schon koagulierten Teilchen von der Glaswand.

---

[1]) Siehe hierzu auch die Tabellen 13a und 13b (S. 57).

Die Tabellen 5a, 5b und 5c enthalten die Resultate von einigen dieser Zeitversuche; *t* bedeutet die Zeit zwischen der Fällung und dem Zeitmittelpunkt des Abfiltrierens.

Tabelle 5a. Adsorption von $Pb + Th$B und von ThC (Wismut) an $AgCl$ als Zeitfunktion. Gesamtkonzentration des $PbCl_2$ $= 2{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$ Grammol/Liter. Volumen $= 10$ cm³. Cl'-Überschuss $= 0{\cdot}08$ norm. $H^{\cdot}$-Konzentration $= 0{\cdot}1$ norm.

t in Stunden	$Pb + Th$B adsorbiert %	ThC adsorbiert %
0·1	10·3	54·9
0·25	6·6	32·3
4·9	1·5	15·8

Tabelle 5b. Adsorption von $Pb + Th$B und von ThC (Wismut) an $AgBr$ als Zeitfunktion. Gesamtkonzentration des $PbBr_2$ $= 9{\cdot}35 \cdot 10^{-5}$ Grammol/Liter. Volumen $= 10$ cm³. Br'-Überschuss $= 0{\cdot}18$ norm. $H^{\cdot}$-Konzentration $= 0{\cdot}2$ norm.

t in Stunden	$Pb + Th$B adsorbiert %	ThC adsorbiert %
0·13	48·5	67·0
0·43	21·5	54·0
1·35	17·6	31·5
2·83	14·3	24·0

Tabelle 5c. Adsorption von $Pb + Th$B und von ThC (Wismut) an AgJ als Zeitfunktion. Gesamtkonzentration des PbJ_2 $= 1{\cdot}25 \cdot 10^{-7}$ Grammol/Liter. Volumen $= 10$ cm³. J'-Überschuss 0·08 norm. $H^{\cdot}$-Konzentration $= 0{\cdot}05$ norm.

t in Stunden	$Pb + Th$B adsorbiert %	ThC adsorb. % [1]
0·1	58·0	14·2
0·87	53·6	18·0
2·50	42·4	21·0

Bei dem $AgCl$ und $AgBr$ findet man einen ziemlich schnellen Adsorptionsrückgang sowohl des $Pb + Th$B, als auch des ThC mit der Zeit. Auch beim AgJ (Tabelle 5c) werden die Adsorptionswerte für das $Pb + Th$B kleiner, die ThC-Adsorption nimmt aber mit der

[1]) Die Erklärung für die kleinen Absolutwerte der ThC-Adsorption an AgJ findet man weiter unten S. 60.

Zeit zu. Die Zunahme ist zwar nur klein, aber deutlich erkennbar, und gerade beim Jodsilber waren die Versuche im allgemeinen so gut reproduzierbar, dass diese Erscheinung etwaigen Versuchsfehlern nicht zugeschrieben werden kann.

Zur Erklärung dieser Zunahme könnte man vielleicht annehmen, dass das *Th*C mit der Zeit teilweise „kolloid"[1]) wird und als solches am Membranfilter haften bleibt. Deshalb wurden bei einer $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration von 0·04 norm. (bei welcher später noch gearbeitet wurde) Filtrationsversuche vorgenommen, indem J'-haltige *Th*B-*Th*C-Lösungen — welche ebenso wie bei den obigen Versuchen durch Auflösen des aktiven Niederschlags in normaler Salpetersäure und nachheriges Verdünnen hergestellt waren — längere Zeit stehen gelassen und dann durch Membranfilter filtriert wurden. Als Ergebnis dieser oft wiederholten Versuche hat sich herausgestellt, dass das *Th*C aus 0·04 norm. salpetersauren J'-haltigen Lösungen selbst nach etwa 17 Stunden nur bis etwa 2·5%, nach 27 Stunden bis etwa 4% von dem Membranfilter zurückgehalten wurde. Der Anstieg der *Th*C-Adsorption ist also durch die Annahme des allmählichen Kolloidwerdens nicht zu erklären. Es schien vielmehr ein Zusammenhang mit der beständigeren Kolloidnatur des *AgJ* gegenüber der des *AgCl* und *AgBr* vorzuliegen. War dies der Fall, dann sollte sich eine Zunahme auch bei der *Th*B- (bzw. $Pb^{\cdot\cdot}$-) Adsorption beobachten lassen, wenn die $H^{\cdot}$- (und $K^{\cdot}$-) und J'-Konzentrationen für die Stabilität des *AgJ*-Kolloids noch günstiger gewählt werden.

Die Tabellen 6 und 7 zeigen, dass mit Verkleinerung der Konzentration des *KJ*-Überschusses und der Salpetersäure — also Vergrösserung der Stabilität des Sols — diese Erscheinung auch beim *Pb* + *Th*B immer mehr hervortritt und der zeitliche Gang auch bei tiefer Temperatur sehr ausgeprägt wird. Die Adsorptionswerte nehmen erst zu, dann nach Überschreiten eines Maximums wieder ab.

Die Annahme, dass bei diesen Versuchen die Resultate durch irgendwelche zufällig verschiedene Herstellungsweise der Sole vorgetäuscht worden sei, war sehr unwahrscheinlich, dennoch wurden auch direkte Versuche in dieser Richtung angestellt. Es wurden zwei Reihen *AgJ*-Sole unter genau denselben Bedingungen hergestellt, die eine (Serie *a*) bei Anwesenheit, die andere (Serie *b*) bei Abwesenheit von *Th*B-*Th*C. Die Sole wurden während der in den Tabellen 8a

[1]) O. Hahn und O. Werner, Naturwiss. 17, 961. 1929.

Tabelle 6. Adsorption von $Pb + Th$B und von ThC (Wismut) an AgJ als Zeitfunktion. Gesamtkonzentration von PbJ_2 = $1{\cdot}25 \cdot 10^{-7}$ Grammol/Liter. Volumen = 10 cm³. J'-Überschuss 0·04 norm. $H^{\cdot}$-Konzentration = 0·05 norm. 20° C.

t in Stunden	$Pb + Th$B adsorbiert %	ThC adsorbiert %
0·2	61·0	23·1
1·3	65·0	32·5
2·8	72·1	42·4
5·8	68·3	48·5
22·2	66·0	48·0
27·5	65·0	48·0
39·5	56·3	40·0
50·5	40·3	29·5

Tabelle 7. Adsorption von $Pb + Th$B und von ThC (Wismut) an AgJ als Zeitfunktion. Gesamtkonzentration des PbJ_2 = 10^{-6} Grammol/Liter. J'-Überschuss = 0·02 norm. $H^{\cdot}$-Konzentration = 0·05 norm. 0° C.

t in Stunden	$Pb + Th$B adsorbiert %	ThC adsorbiert %
0·25	74·1	36·8
2·1	75·2	43·5
3·2	76·8	52·0
5·1	78·3	56·0
9·7	80·5	60·0
13·0	84·0	65·0
15·4	82·5	65·4
19·8	78·0	68·0
43·8	77·0	71·0
55·6	69·0	71·0

und 8b angegebenen Zeit stehen gelassen; die aktiven Sole der Serie *a* wurden dann durch Membranfilter abgesaugt, die inaktiven der Serie *b* — nach dem gründlichen Aufwirbeln der schon koagulierten und abgesetzten Teilchen — mit je 0·4 cm³ 0·05 norm. salpetersaurer ThB-ThC-Lösung versetzt[1]), 2 Minuten lang gründlich umgerührt und gleichfalls durch Membranfilter abgesaugt. Die Tabellen zeigen, dass bei der ersten Reihe eine etwa 26 Stunden dauernde Zu- und darauffolgende, etwas langsamere Abnahme stattfindet, während die Adsorptionswerte der Tabelle 8b von Anfang an abnehmen.

[1]) Diese geringe Menge HNO_3 hatte keinen merklichen Einfluss, wie die Übereinstimmung der ersten Daten der beiden Tabellen und ausserdem auch andere Parallelversuche zeigten.

Tabelle 8a. Adsorption von *Th*B (Blei) und von *Th*C (Wismut) an AgJ. J'-Überschuss $(KJ) = 0{\cdot}02$ norm. $H^{\cdot}$-Konzentration $= 0{\cdot}04$ norm. (zur Zeit $t = 0$ aktiviert). 0° C.

t in Stunden	*Th*B adsorbiert %	*Th*C adsorbiert %
0·2	82·0	35·5
0·27	81·0	37·0
0·7	82·2	39·5
2·7	83·0	42·3
4·8	85·0	60·0
8·0	88·0	63·5
9·5	88·1	68·5
19·4	89·0	72·0
23·0	90·1	76·0
26·5	92·0	76·0
47·0	79·2	75·0
55·0	66·7	66·0

Tabelle 8b. Adsorption von *Th*B (Blei) und von *Th*C (Wismut) an AgJ. J'-Überschuss $(KJ) = 0{\cdot}02$ norm. $H^{\cdot}$-Konzentration $= 0{\cdot}04$ norm. (zur Zeit $t = t$ aktiviert). 0° C.

t in Stunden	*Th*B adsorbiert %	*Th*C adsorbiert %
0·2	83·0	38·0
0·25	81·5	39·3
2·4	78·0	37·1
6·7	73·0	36·0
7·0	72·1	36·5
22·0	70·4	35·0

Man könnte zunächst vermuten, dass sich das Adsorptionsgleichgewicht beim AgJ viel langsamer einstellt, als bei den anderen Silber- (und — wie noch aus dem folgenden hervorgeht — Mercuro-) halogeniden. Der sehr lange, unter Umständen bis 25 bis 30 Stunden dauernde Anstieg ist aber kaum mit der im allgemeinen sehr grossen Geschwindigkeit der Adsorptionsvorgänge in Einklang zu bringen.

Auch der Umstand, dass bei den Isothermen (vgl. den vorangehenden Abschnitt) die in so vielen anderen Fällen bestätigte Freundlichsche Formel einigermassen gut nur für das AgJ angewendet werden konnte — und auch nur dann, wenn dieses als stabiles Sol vorlag —, weist darauf hin, dass in den ersten Stunden beim AgJ — und nur hier — ziemlich definierte und reversible Gleichgewichtsverhältnisse vorliegen. Mit zunehmendem Alter des Sols werden diese Gleichgewichte aber augenscheinlich gestört, irgendwelche irreversible

Vorgänge spielen mit, die die Erhöhung der Adsorption bewirken, und erst nach vielen Stunden tritt ein Rückgang ein.

Aus den Zahlen der Tabellen 5a bis 8a geht hervor, dass die Zunahme um so früher einsetzt, je instabiler das Sol ist, bei sehr kleiner Stabilität (z. B. teilweise auch in Tabelle 5c) kann man experimentell — da das Abfiltrieren eine nicht sehr kurze Zeit beansprucht — überhaupt keine Zunahme mehr feststellen: hier fällt der Zeitpunkt des Maximums praktisch mit der Nullzeit zusammen. Das bedeutet im obigen Sinne soviel, dass bei schnell koagulierenden Niederschlägen streng genommen auch am Anfang keine reversiblen Gleichgewichtszustände mehr vorhanden sein werden. Es kommt also im wesentlichen auf die Geschwindigkeit der Koagulation an: mit dem Zusammenballen der Teilchen tritt immer mehr ein Effekt hervor, der dem Adsorptionsrückgang entgegenwirkt.

Das vorliegende experimentelle Material ist noch nicht zahlreich genug, um aus diesen Erscheinungen gleich hier die endgültigen Folgerungen zu ziehen in bezug auf den Adsorptionsmechanismus während der Koagulation. Ein vorläufiges Bild, zu dem man an Hand der obigen Beobachtungen gelangt, ist etwa das folgende. An einer konstanten Oberfläche — wie z. B. unter günstigen Verhältnissen annähernd bei den *AgJ*-Solen am Anfang der Zeitkurven — stellt man sich die Adsorption im allgemeinen als einen rein kinetischen Austauschvorgang vor, indem es eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür gibt, ob sich ein Ion in der Adsorptionsschicht oder im Innern der Lösung befindet. Tritt nun Koagulation ein, dann bilden sich an den Koagulationskeimen, wo die Teilchen ihre Ionenladung „irreversibel" verlieren, stabile absorbierte Moleküle, indem die vorher mehr oder weniger beweglichen Adsorptivionen an die Ladungsionen fixiert werden. Die Verbindung dieser letzteren mit dem Kolloidteilchen wird dadurch gelockert; im energetischen Sinne überträgt sich das Ladungsion an das Adsorptivion, indem seine Ladung für dieses letztere vollständig verfügbar wird. Wie lange nun das so entstandene Molekül an der Oberfläche bleibt, wird sehr wesentlich von seiner Löslichkeit und auch davon abhängen, wie es der rücklösenden Wirkung des Lösungsmittels ausgesetzt ist, diese Zeitdauer wird aber unabhängig sein von der Oberflächenladung. Indem nun bei der fortschreitenden Ausflockung solche Moleküle in das Innere des Niederschlags gelangen, werden sie der auflösenden Kraft der Lösung mehr oder weniger lange entzogen. Diese beiden Vorgänge: abnehmendes

„Adsorptionsvermögen" einerseits, andererseits aber auch abnehmende rücklösende Wirkung infolge der Oberflächengestaltung, überlagern sich also und ergeben den beschriebenen Verlauf der Zeitfunktion.

Bis zu welchem Grade dieses einfache Bild den Erscheinungen Rechnung zu tragen vermag, wird sich erst nach der genauen Kenntnis des Verhaltens auch der anderen, in der Einleitung erwähnten Adsorbenda entscheiden lassen[1]).

Einige Beobachtungen, die im nächsten Abschnitt besprochen werden sollen, scheinen die hier skizzierte, oder eine ähnliche Vorstellung zu unterstützen.

4. Gestörte Adsorptionsgleichgewichte an koagulierenden Niederschlägen.

Im wesentlichen dieselben Erscheinungen, die im vorigen Abschnitt etwas eingehender diskutiert wurden, findet man unter geeigneten Bedingungen auch in anderen Systemen als *AgJ*/*Th*B, und auch schon innerhalb kurzer Zeit, wenn die Koagulation durch Zusatz von geeigneten Ionen herbeigeführt wird. Gelegentlich der Untersuchung einer auf das *Th*C-Wismut bezüglichen Isotherme an *AgCl* als Adsorbens kam ein derartiger Effekt deutlich zum Vorschein.

Tabelle 9. Adsorption von *Th*B (Blei) an *AgCl* bei Anwesenheit von $BiCl_3$. Cl'-Überschuss = 0·78 norm. $H^{\cdot}$-Konzentration = 0·8 norm.

$BiCl_3$ zugegeben Grammol/10 cm³	*Bi* adsorbiert %	*Th*B adsorbiert %
0·0 . . .	92·0	83·9
$6·7 \cdot 10^{-9}$	72·0	85·7
$6·7 \cdot 10^{-8}$	20·6	87·0
$6·7 \cdot 10^{-7}$	2·34	87·0
$1·34 \cdot 10^{-6}$	etwa 2·0	85·1
$2·68 \cdot 10^{-6}$	„ 1·5	84·4
$4·69 \cdot 10^{-6}$	<1	80·2

Wie die Tabelle zeigt, wird das *Th*B durch die stark koagulierenden $Bi^{\cdots}$-Ionen so gut wie gar nicht verdrängt, man beobachtet sogar mit zunehmender $Bi^{\cdots}$-Konzentration eine kleine Zunahme und erst dann eine ganz langsame Abnahme der Adsorptionswerte. Diese Er-

[1]) Anmerkung während der Korrektur: Bei den neueren Versuchen mit Actinium und Thorium lassen sich diese Erscheinungen — die letzten Endes wohl auf den Gibbsschen Satz zurückzuführen sind — in mannigfaltigeren Formen beobachten. Ich hoffe, auf diese Frage bald näher eingehen zu können. *L. I.*

scheinung ist wohl so zu deuten, dass die Rücklösung infolge der schnellen Koagulation abgeschwächt wurde, und dieser Effekt war hier stärker, als die verdrängende Wirkung der Bi^{+++}-Ionen.

Besonders auffallende ähnliche Verhältnisse sind an den Mercurohalogeniden zu finden, wie man aus den mit *Th*C'' (Thallium) gemachten Versuchen der Tabellen 10, 11 und 12 ersieht.

Tabelle 10. Adsorption von *Th*C'' (Thallium) an *AgBr* bei Anwesenheit von $PbBr_2$. *Br'*-Überschuss = 0·18 norm.

$PbBr_2$ zugegeben Grammol/10 cm³	*Th*C'' adsorbiert %
0·0 . . .	93·0
$1·907 \cdot 10^{-7}$	91·4
$9·535 \cdot 10^{-7}$	85·0
$1·907 \cdot 10^{-6}$	67·5
$2·861 \cdot 10^{-6}$	60·5
$3·714 \cdot 10^{-6}$	49·5
$4·768 \cdot 10^{-6}$	40·7

Tabelle 11. Adsorption von *Th*C'' (Thallium) an Hg_2Br_2 bei Anwesenheit von $PbBr_2$.

Br'-Überschuss norm.	$PbBr_2$ zugegeben Grammol/Liter	*Th*C'' adsorbiert %
0·04	—	88
0·1	—	88
0·2	—	87
0·2	$1·907 \cdot 10^{-6}$	97·5
0·2	$2·861 \cdot 10^{-6}$	96·0
0·2	$3·174 \cdot 10^{-6}$	97·7
0·2	$4·768 \cdot 10^{-6}$	97·8

Als Adsorbentien wurden das *AgBr*, Hg_2Br_2 und Hg_2Cl_2, als Koagulatoren das $Pb^{\cdot\cdot}$- und das $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Ion gewählt. Man beobachtet beim *AgBr* einen allmählichen Adsorptionsrückgang mit zunehmender Koagulatorkonzentration; bei dem sich schneller zusammenballenden Hg_2Br_2 sind aber die Adsorptionswerte bei Anwesenheit der $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen in demselben Zeitpunkt — etwa 4 Minuten nach der Ausfällung — sogar durchweg höher als bei Abwesenheit derselben. Auch beim Hg_2Cl_2 scheinen ähnliche Verhältnisse vorzuliegen. Die Erklärung ist dieselbe wie bei Tabelle 9.

Tabelle 12. Adsorption von *Th*C'' (Thallium) an Hg_2Cl_2 bei Anwesenheit von $FeCl_3$.

Cl'-Überschuss norm.	$FeCl_3$ zugegeben Grammol/10 cm³	*Th*C'' adsorbiert %
0·04	—	65
0·19	—	65
0·30	—	64
0·33	$5 \cdot 10^{-6}$	76
0·18	$5 \cdot 10^{-4}$	76·5
0·34	$1 \cdot 10^{-3}$	66·0
0·47	$1 \cdot 10^{-3}$	70·0

Die genaue Beantwortung der Frage, in welchem Grade derartige Gleichgewichte irreversibel sind, erfordert eine besondere eingehende Untersuchung. Aus diesem Grunde ist die quantitative Auswertung des beim *AgCl* und *AgBr* sofort nach der Fällung beobachteten Adsorptionsrückgangs noch nicht möglich. Vielleicht handelt es sich auch hier um eine Art Autokatalyse, wie sie H. FREUNDLICH und E. HASE[1]), H. FREUNDLICH und L. L. BURGESS[2]) in gewissen Fällen an koagulierten Niederschlägen gefunden haben. Es sei daher hier auf eine ähnliche Beobachtung hingewiesen, wie sie in der Arbeit von H. FREUNDLICH und E. HASE zu finden ist.

Tabelle 13a.
Adsorption von *Th*B allein an *AgBr* als Zeitfunktion. *Br'*-Überschuss = 0·02 norm. *H*˙-Konzentration = 0·04 norm.

t in Stunden	*Th*B adsorbiert %
0·4	97·7
2·0	96·0
15·4	95·0
20·9	93·2

Tabelle 13b.
Adsorption von *Pb* + *Th*B an *AgBr* als Zeitfunktion. Gesamtkonzentration des $PbBr_2$ = $9{\cdot}53 \cdot 10^{-7}$ Grammol/10 cm³. *Br'*-Überschuss = 0·02 norm. *H*˙-Konzentration = 0·04 norm.

t in Stunden	*Pb* + *Th*B adsorbiert %
0·1	36·2
0·2	25·5
0·75	20·1
1·2	18·1
6·1	14·3
14·0	13·4

Aus den Tabellen 13a und 13b entnimmt man den sehr grossen Einfluss der Adsorptivkonzentration auf die Geschwindigkeit des Adsorptionsrückgangs an dem *AgBr*-Sol. Diese Gegenüberstellung macht es verständlich, warum bei den Isothermen — wo die Zeitdauer der einzelnen Versuche die gleiche war — die FREUNDLICHsche Formel nicht angewendet werden konnte: es ist ja unter diesen Verhältnissen — wo sich die Oberfläche mit zunehmender Adsorptivkonzentration dauernd ändert — eine Konstanz auch nicht zu erwarten.

Nach diesen Bemerkungen soll nun noch eine nach Möglichkeit einheitliche Darstellung der zunächst sehr unübersichtlichen Verhältnisse gegeben werden, die man bei der Adsorption von *Th*B und von *Th*C an Silber- und an Mercurohalogeniden vorfindet.

[1]) H. FREUNDLICH und E. HASE, Z. physikal. Chem. **89**, 417. 1915.
[2]) H. FREUNDLICH und L. L. BURGESS, Z. Elektrochem. **35**, 362. 1929.

5. Die Silber- und die Mercurohalogenide als Adsorbentien.

Während die Adsorption verschiedener Ionen an ein und demselben Niederschlag sehr wesentlich von der Schwerlöslichkeit oder Schwerdissoziierbarkeit[1]) der Verbindung des betreffenden Ions mit dem aufladenden Ion abhängt, erwartet man umgekehrt, dass ein und dasselbe Ion an verschiedenen Niederschlägen je nach der Grösse der Ladung, die der betreffende Niederschlag unter bestimmten Bedingungen aufzunehmen imstande ist, stärker oder schwächer adsorbiert wird. Aus den obigen Erörterungen folgt nun aber, dass es nicht ohne weiteres möglich ist, auf Grund experimentell erhaltener Einzelwerte unmittelbar zwingende Schlüsse auf den Betrag der Oberflächenladung eines Niederschlags zu ziehen. Eine etwas bessere Orientierung erhält man, wenn man auch den Adsorptionsrückgang mitberücksichtigt. Bei den folgenden Versuchen wurde daher auch der zeitliche Verlauf der Adsorptionserscheinungen an allen Niederschlägen messend verfolgt. Um diesen Verlauf übersichtlich darzustellen, wurde der gefundene Adsorptionswert zur Zeit 0 ($=a_0$) gleich 1 gesetzt und das Verhältnis der späteren Adsorptionswerte a zu dem Betrag a_0 in den Kolumnen 3 und 5 der Tabellen zusammengestellt. Die bei der Herstellung der Niederschläge angewendeten Konzentrationen der aufladenden (Cl', Br', J'), sowie entladenden ($H^{\cdot}$-) Ionen wurden identisch gewählt, um einen genauen Vergleich überhaupt möglich zu machen. Alle Versuche wurden bei 0° C ausgeführt.

Tabelle 14.

Adsorption von *Th*B (Blei) und *Th*C (Wismut) bei 0·02 norm. Cl'-Überschuss und 0·04 norm. $H^{\cdot}$-Konzentration.

a) An $AgCl$					b) An Hg_2Cl_2				
t	*Th*B		*Th*C		t	*Th*B		*Th*C	
in Stunden	adsorb. %	$\frac{a}{a_0}$	adsorb. %	$\frac{a}{a_0}$	in Stunden	adsorb. %	$\frac{a}{a_0}$	adsorb. %	$\frac{a}{a_0}$
0·25	35·2	0·99	96	1·0	0·04	1·96	0·98	29·6	1·0
0·67	33·5	0·95	95	0·99	0·25	1·64	0·82	32·2	1·08
3·6	31·4	0·89	94·5	0·98	5·7	1·05	0·52	22·3	0·75
7·12	29·7	0·83	94·6	0·98	11·2	0·84	0·43	21·6	0·73

[1]) K. Fajans und K. v. Beckerath, Z. physikal. Chem. **97**, 478. 1921. Vgl. auch O. Hahn und L. Imre, loc. cit.

Tabelle 15. Adsorption von *Th*B (Blei) und *Th*C (Wismut) bei 0·02 norm. *Br'*-Überschuss und 0·04 norm. $H^{\cdot}$-Konzentration.

a) An $AgBr$					b) An Hg_2Br_2				
t in Stunden	*Th*B adsorb. %	*Th*B $\frac{a}{a_0}$	*Th*C adsorb. %	*Th*C $\frac{a}{a_0}$	t in Stunden	*Th*B adsorb. %	*Th*B $\frac{a}{a_0}$	*Th*C adsorb. %	*Th*C $\frac{a}{a_0}$
0·4	97·7	1·0	98·8	1·0	0·02	25·3	0·97	48·2	1·0
2·0	96·0	0·98	97·0	0·98	0·05	24·7	0·95	46·8	0·97
15·4	95·0	0·97	96·2	0·97	1·3	20·3	0·78	46·0	0·95
20·9	93·2	0·95	96·8	0·98	1·85	19·6	0·75	44·5	0·92
					16·5	11·9	0·46	38·6	0·80
					22·0	10·8	0·41	38·0	0·79

Tabelle 16. Adsorption von *Th*B (Blei) und *Th*C (Wismut) bei 0·02 norm. *J'*-Überschuss und 0·04 norm. $H^{\cdot}$-Konzentration.

a) An AgJ					b) An Hg_2J_2				
t in Stunden	*Th*B adsorb. %	*Th*B $\frac{a}{a_0}$	*Th*C adsorb. %	*Th*C $\frac{a}{a_0}$	t in Stunden	*Th*B adsorb. %	*Th*B $\frac{a}{a_0}$	*Th*C adsorb. %	*Th*C $\frac{a}{a_0}$
0·2	82·0	1·0	35·5	0·98	0·04	56·0	0·97	96	1·0
0·27	81·0	0·99	37·0	1·03	0·05	54·4	0·94	96·5	1·01
0·70	82·2	1·0	39·5	1·10	0·7	49·8	0·86	95	0·99
2·7	83·0	1·01	42·3	1·18	3·2	46·0	0·79	94	0·98
4·8	85·0	1·04	60·0	1·66	4·2	43·3	0·74	92·6	0·96
8·0	88·0	1·07	63·5	1·76	6·25	42·0	0·72	91·0	0·95
9·5	88·0	1·07	68·5	1·90					
19·4	89·0	1·085	72·0	2·0					
23·0	90·1	1·10	76·0	2·1					
26·5	92·0	1·12	76·0	2·1					
47·0	79·2	0·92	75·0	2·07					
55·0	66·7	0·81	66·0	1·93					

Den allgemeinen Charakter der Resultate erkennt man zunächst aus der graphischen Darstellung der Werte von $\frac{a}{a_0}$ als Zeitfunktion (Fig. 1, S. 60). Das Gepräge dieser Kurven ist in beiden Versuchsreihen dasselbe. Die Geschwindigkeit des Adsorptionsrückgangs nimmt in der Reihenfolge $Cl' > Br' > J'$ ab. Das ist aber die einzige ganz allgemeine Regelmässigkeit bezüglich dieser Reihenfolge; sie bringt nichts anderes zum Ausdruck, als die bekannten Stabilitätsverhältnisse bei diesen Niederschlägen.

Was die Einzelwerte der Adsorption zur gleichen Zeit betrifft (siehe die Tabellen), so bemerkt man zunächst bezüglich des *Th*B

als Adsorptiv, dass die Daten bei der Mercuroreihe vom Chlorid bis zum Jodid regelmässig zunehmen. Diese Regelmässigkeit verschwindet aber in der Silberhalogenidreihe, indem man bei dem *AgJ* niedrigere Werte findet als beim *AgBr*. Den Stabilitätsverhältnissen kommt hier eine sehr wesentliche Rolle zu.

Der Vergleich zwischen den beiden Halogenidgruppen zeigt, dass die auf das Adsorbendum $(Th\mathrm{B})Cl_2$, $(Th\mathrm{B})Br_2$ oder $(Th\mathrm{B})J_2$ bezüglichen Adsorptionswerte bei den Silbersalzen durchweg wesentlich höher sind, als bei den entsprechenden Mercurosalzen; dass auch bei diesen das ursprüngliche Adsorptionsgleichgewicht sich schnell einstellt, sieht man aus der grossen Geschwindigkeit des Adsorptionsrückgangs bei den letzteren (vgl. Fig. 1).

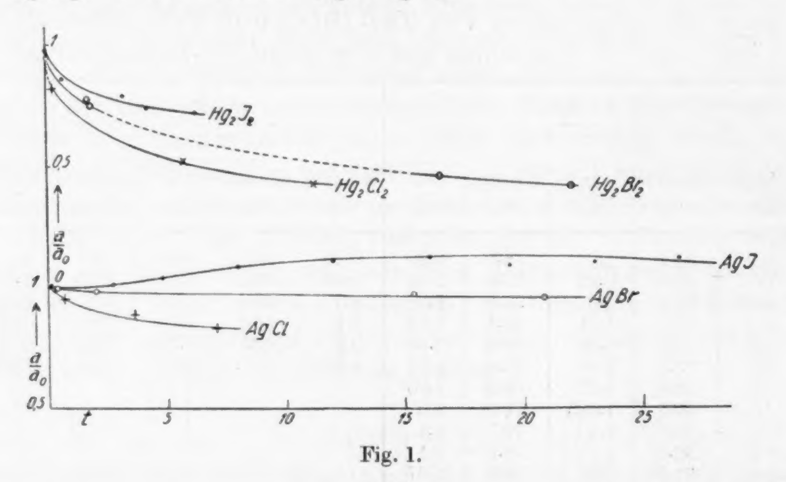


Fig. 1.

Was das *Th*C betrifft, so ersieht man aus den Tabellen, dass dieses im allgemeinen wesentlich stärker adsorbiert zu werden scheint als das *Th*B, und im grossen und ganzen denselben Gang aufweist wie dieses letztere. Eine interessante Erscheinung findet man wieder beim *AgJ*, nicht nur deshalb, weil die Adsorptionswerte hier wiederum kleiner sind als beim *AgBr*, ja sogar beim *AgCl*, sondern insbesondere deshalb, weil auch das Verhältnis $\frac{Th\mathrm{C}_{\mathrm{ads}}}{Th\mathrm{B}_{\mathrm{ads}}}$ hier plötzlich herabfällt. Diese Tatsache wirft ein neues Licht auf diese Oberflächenvorgänge. Auch wenn die Hydrolyse des *Th*C (Wismut) in der Lösung selbst nur ganz unwesentlich in Frage kommt, hat man es an der Grenzfläche, also topochemisch, wegen der gleichzeitigen Adsorption der

$H^{\cdot}$-Ionen[1]), also Herabsetzung ihrer Beweglichkeit, mit der Verschiebung des Gleichgewichts[2]):

$$Bi^{+++} + H_2O + X^- \rightleftarrows BiOX + 2H^+$$

zu tun (X^- = Ladungsion). Die einmal entstandene, aus $BiOX$-Molekülen bestehende Adsorptionsschicht — etwa im Sinne der Erörterungen des vorigen Abschnitts — ist aber schwer wieder in Lösung zu bringen. Es ist nun seit langem bekannt[3]), dass das BiJ_3 bei weitem nicht so leicht hydrolytisch gespalten wird, wie das $BiCl_3$ und $BiBr_3$, so dass sich der soeben skizzierte Sachverhalt, nämlich die geringere Adsorption von *Th*C an AgJ gegenüber dem $AgCl$ und $AgBr$ verstehen lässt.

Aus der Tabelle 16a geht weiter hervor, dass die zeitliche Zunahme der *Th*C-Adsorption an AgJ grösser ist, als die der *Th*B-Adsorption. Dieser Umstand spielt bei dem verhältnismässig schnell koagulierenden Hg_2J_2 ebenfalls eine wesentliche Rolle.

Dieser kurze Überblick zeigt also, dass gewisse typische Abstufungen im Gang der Resultate unverkennbar sind; es bedarf aber noch besonderer Untersuchungen, ob und bis zu welchem Grade diese Zahlen auf ein und dasselbe Prinzip zurückzuführen sind. Was den Einfluss der molekularen Struktur des Adsorbens anbelangt, so sind also in dieser Hinsicht noch erhebliche experimentelle Schwierigkeiten zu überwinden.

Zusammenfassung.

Qualitativ sind die Vorgänge der heteropolaren Adsorption aufgeklärt; es gilt der Hahnsche Adsorptionssatz, welcher besagt, dass ein beliebiges Ion adsorbiert wird, wenn dem Niederschlag eine, dem betreffenden Ion entgegengesetzte Oberflächenladung erteilt worden ist und das Ladungsion mit dem radioaktiven Ion eine im betreffenden Lösungsmittel schwerlösliche oder schwerdissoziierende Verbindung bildet. Es wird nun versucht, die Adsorptionserscheinungen auch in quantitativer Beziehung zu erforschen. Zu diesem Zweck wurden in dieser Arbeit mit Hilfe der radioaktiven Indicatoren — *Th*B für *Pb*, *Th*C für *Bi*, *Th*C'' für *Tl* — folgende Versuche an Silber- und Mercurohalogeniden vorgenommen:

---

[1]) Die Adsorption von $H^{\cdot}$ an Silberhalogeniden haben K. Fajans und K. v. Beckerath nachgewiesen (Z. physikal. Chem. **97**, 478. 1921). [2]) K. Jellinek und W. Kühn, Z. physikal. Chem. **105**, 337. 1923. [3]) W. Herz und A. Bulla, Z. anorgan. Chem. **61**, 387. 1909.

1. Adsorptionsisothermen; die Anwendung der FREUNDLICHschen Isothermengleichung gibt einen deutlichen Gang des Exponenten $\frac{1}{n}$ für die Fälle, wo indessen — insbesondere bei grösseren Adsorptivkonzentrationen — ein zeitlicher Adsorptionsrückgang beobachtet wird.

2. Die nähere Untersuchung über den Einfluss der Zeit auf die Adsorption führt zu der Vorstellung, dass die Adsorption während der Koagulation mehr oder weniger irreversibel ist, was sich wahrscheinlich auf die Bildung von Molekülen an der Oberfläche des koagulierenden Niederschlags zurückführen lässt. Diese Moleküle gelangen bei fortschreitender Ausflockung teilweise in das Innere des Niederschlags und ihre Wiederauflösung wird dadurch verlangsamt.

3. Das „Adsorptionsvermögen" der Silberhalogenide wurde mit dem der entsprechenden Mercurosalze an Hand von systematischen Versuchen verglichen. Die ersteren adsorbieren wesentlich stärker als die letzteren; wegen der störenden sekundären Koagulationseffekte sind aber bestimmtere zahlenmässige Beziehungen zur Zeit noch nicht anzugeben.

Herrn Prof. Dr. OTTO HAHN möchte ich für seine Gastfreundschaft und vielseitige Unterstützung auch an dieser Stelle herzlichst danken.

Stabilisierende Wirkung grenzflächenaktiver Stoffe auf Suspensionen hydrophober und hydrophiler Pulver in Wasser und nichtwässerigen Dispersionsmitteln. I.

Von

P. Rehbinder.

Unter Mitarbeit von **Fr. L. Lagutkina** und **Fr. E. Wenström.**

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 12. 29.)

Es ist die Stabilisierung von Suspensionen durch grenzflächenaktive Stoffe untersucht, und die hemmende Wirkung ihrer Adsorptionsschichten auf das Zusammenballen der Teilchen nachgewiesen worden. Suspensionen hydrophober Pulver können durch grenzflächenaktive Stoffe mit genügender Grenzflächenfestigkeit in Wasser geschützt werden. In organischen Dispersionsmitteln (Benzol) zeigen hydrophile Pulver das gleiche Verhalten, hydrophobe aber (Kohle) lassen sich in Benzol nicht stabilisieren, was sich durch das Verhalten der Grenzflächenenergie erklären lässt.

Vor 3 Jahren hat einer von uns die Stabilisierung wässeriger Benzol- bzw. Quecksilberemulsionen durch nichtkolloide grenzflächenaktive Stoffe mit genügender Grenzflächenfestigkeit untersucht[2]). Es war uns interessant, die stabilisierende Wirkung der Adsorptionsschichten solcher Stoffe auch an Suspensionen zu messen[3]).

In einem dispersen System (z. B. in einer Suspension) nimmt der mittlere Teilchenradius $\bar{r}$ beim Sedimentieren im allgemeinen zu, da sich die Teilchen bei nicht genügender Ladung zu grösseren Teilchenkomplexen zusammenballen (koagulieren). Ionen mit umgekehrtem Vorzeichen rufen in Suspensionen eine starke Koagulation hervor[4]). Bei einigen Suspensionen, nämlich bei Suspensionen hydrophober

---

[1]) Teilweise mitgeteilt auf dem V. MENDELEJEFF-Kongress für Chemie in Kasan am 17. Juni 1928 (siehe Berichte des Kongresses, Abteilung für Kolloidchemie, S. 62. 1928) und im Institut für Physik und Biophysik im November 1928.

[2]) P. REHBINDER, Zur Theorie der Emulsionen (J. Russ. Phys.-Chem. Ges., Physikal. Teil, **58**, 536. 1926).

[3]) Diese Messungen sind seit dem Frühjahr 1928 von mir im Institut für Physik und Biophysik und gemeinsam mit Fr. LAGUTKINA und Fr. WENSTRÖM in meinem Laboratorium am Industrie-Pädagogischen Institut Moskau ausgeführt worden. (P. R.)

[4]) S. S. WOSNESSENSKY, Kolloid-Ztschr. **31**, 333. 1922. Siehe auch N. BACH und A. FRUMKIN, Kolloid-Ztschr. **46**, 89. 1928.

Pulver[1]) (Kohle, Graphit) in Wasser, oder hydrophiler Pulver in Benzol (siehe weiter unten) ist diese Kinetik des Dispersitätsgrades sehr ausgeprägt und geht ohne Elektrolytzusatz vor sich (Autokoagulation). Bei anderen Suspensionen (hydrophiler Pulver), wie z. B. SiO_2 aus reinem Silicagel in Wasser, ist sie kaum bemerkbar[2]).

Fügen wir zu unserer Suspension einen grenzflächenaktiven Stoff hinzu, so muss letzterer an jedem Teilchen adsorbiert werden und eine mehr oder weniger feste Adsorptionsschicht orientierter Moleküle bilden, welche bei genügender Grenzflächenfestigkeit das Zusammenballen (wie auch ein weiteres Dispergieren der Teilchen) verhindern kann, d. h. er ist bestrebt, den $\bar{r}_0$-Wert der Primärteilchen konstant zu erhalten $\left(\text{den } \frac{d\bar{r}}{d\tau}\text{-Wert zu vermindern}\right)$ und das Absetzen, soweit es mit einer Koagulation verbunden ist, zu verzögern. Besitzt aber die gebildete Adsorptionsschicht keine genügende Festigkeit (wie z. B. bei niedrigen Homologen), so tritt in wässerigen Suspensionen, wie das FREUNDLICH, RONA und GYÖRGI gezeigt haben[3]), aus elektrischen Gründen eine sensibilisierende Wirkung ein, da der grenzflächenaktive Stoff die Dielektrizitätskonstante in der Schicht (d. h. auch die Teilchenladung) vermindert. Somit muss bei wachsender Grenzflächenfestigkeit des Stabilisators ein allmählicher Übergang von Sensibilisierung zu Stabilisierung (sehr ausgeprägt bei Schutzkolloiden) stattfinden[4]).

---

[1]) HOFFMANN, Z. physikal. Chem. 83, 385. 1913. Wir führen einen quantitativen Ausdruck für die Hydrophobie bzw. Hydrophilie einer festen Grenzfläche ein. Wenn nämlich die Benetzbarkeit $B = \cos \Theta > 0$ [an der Grenze Wasser—Hexan (Benzol)] ist, so bezeichnen wir die Grenzfläche als hydrophil ($0 < B < +1$), im entgegengesetzten Falle jedoch ($B < 0$) als hydrophob (siehe REHBINDER, VI. Physiker-Kongress in Moskau, August 1928, S. 28 bis 31; REHBINDER und KRAJUSCHKINA, Z. physikal. Chem. (A) 142, 282. 1929. Über Benetzungswärmen). [2]) Diese Suspensionen sind gegenüber einem Elektrolytzusatz sehr unempfindlich. [3]) H. FREUNDLICH und RONA, Biochem. Ztschr. 81, 87. 1917. RONA und GYÖRGY, Biochem. Ztschr. 105, 133. 1920. Siehe auch H. R. KRUYT und v. DUIN, Kolloidchem. Beih. 5, 269. 1914. v. DUIN, Kolloid-Ztschr. 17, 123. 1915. H. FREUNDLICH, Kapillarchemie, 3. Aufl., S. 636. 1923. [4]) Bei den von mir untersuchten stabilen Hg-Wasseremulsionen bleibt die ganze Emulsion am Boden [sehr grosse Dichtedifferenz $(D_1 - D_2) \sim 12{\cdot}6$]. Bei solchen Emulgatoren aber, wie $Hg^{\cdot}$-Ionen ($HgNO_3$), Eosin, Pikrinsäure, Formylviolett, Seifen, sind diese Emulsionen (wenn die Adsorptionsschicht an jedem Kügelchen gesättigt ist), ungeachtet einer innigen Berührung der Kügelchen, sehr stabil; bei ungenügender Stabilisation aber geht eine rasche Koalescenz vor sich.

Eine Suspension bezeichnen wir als stabil, wenn ihre Sedimentationsgeschwindigkeit (V) nach dem STOKESschen Gesetz dem konstanten Radius r_0 der Primärteilchen entspricht, d. h. wenn Anzahl und Dimensionen der Teilchen unverändert bleiben (wie das annähernd bei SiO_2-Suspensionen der Fall ist). Meist findet jedoch eine Autokoagulation statt, und V entspricht jetzt den zusammengeballten Teilchenkomplexen, wie z. B. in Russ- oder in Kohlensuspensionen.

Noch wichtiger schien es uns, den Einfluss grenzflächenaktiver Stoffe auf die Autokoagulation von Suspensionen in nichtwässerigen Dispersionsmitteln (Benzol) zu untersuchen (siehe Tabelle 1, Fig. 1 und 2). Die dabei auftretenden Erscheinungen könnten durch rein molekulare Adsorption erklärt werden; bei Untersuchungen an wässerigen Suspensionen dagegen spielen Elektrolyte, und besonders p_H-Änderungen, eine sehr wichtige Rolle (siehe weiter unten über Stabilisierung durch Farbstoffe).

Messungsmethodik und Ergebnisse.

Die gleichen Suspensionsproben wurden entweder durch Schütteln mit Flüssigkeit (50 bis 100 cm³) genau abgewogener gleich grosser Mengen homogenisierten Pulvers (2 bis 4 g) einer grösseren Portion möglichst reinen Pulvers entnommen[1]). Bei allen Suspensionsproben wurde dieselbe Sedimentationsgeschwindigkeit unter gleichen Bedingungen bei gleichen Elektrolyt- bzw. Stabilisatorenzusätzen nachgeprüft. Danach fügten wir zu den in gleichen Messzylindern befindlichen Suspensionsproben mittels einer Mikropipette stets zunehmende Mengen des Stabilisators in einer Lösung hinzu (das gesamte Volumen betrug immer gegen 50 bzw. 100 cm³). Wenn noch eine schützende Wirkung gegen Elektrolytenkoagulation zu untersuchen war, so setzten wir bestimmte Mengen eines Elektrolyts zu reinen bzw. stabilisierten Suspensionen hinzu. Zum Vergleich blieb immer ein Zylinder mit ganz reiner Suspension.

Jetzt wurden die Suspensionen im Schüttelapparat in vollkommen gleicher Weise kräftig geschüttelt und die Senkungsgeschwindigkeit durch Verfolgung der oberen Grenze der sich absetzenden Suspension gemessen. In einigen Fällen (nicht genügend homogenisierter stabiler Suspensionen) ist der WIEGNER-WO. OSTWALD-HAHNsche Sedimentometer[2]) mit geneigtem Manometerrohr benutzt worden. Jede Versuchsreihe wurde 5- bis 10 mal wiederholt.

---

[1]) Die Pulver wurden sorgfältig gereinigt und getrocknet. Graphit (rein, Kahlbaum) und Kohle (Blutkohle, Kahlbaum) wurden nach DUBININ (Z. physikal. Chem. (A) **140**, 81. 1929) mit HNO_3 gereinigt, gewaschen und bei 600° bis 700° geglüht. SiO_2 wurde aus reinem, getrocknetem und geglühtem Silicagel hergestellt. $BaSO_4$ wie auch die grenzflächenaktiven Stoffe stellten reinste Kahlbaumsche Präparate dar. [2]) Siehe SVEN ODEN in J. ALEXANDER, Coll. Chem. **1**, 861. 1926. H. V. v. HAHN, Dispersoidanalyse. 1928.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 bis 3 und Fig. 1 bis 4 zusammengestellt.

Tabelle 1. Stabilisierung von Graphit, $BaSO_4$ und SiO_2-Suspensionen in Benzol durch Fettsäuren[1]). c = Konzentration des Stabilisators, τ = Fallzeit in Sekunden, H = Senkungshöhe (cm),

$$V = \frac{dH}{d\tau} \text{ in cm/sec.}$$

A.

1. 2 g Graphit in 50 cm³ Benzol[2]) + norm. Buttersäure[3]).

H in Zentimeter	c Mol/Liter · 10³									
	0 reines Benzol	6·6	13·1	21·9	65·3	173	402	677	1080	1590
2·9	τ = 8 sec	11	12	14	16	19	25	30	35	42
5·85	τ = 16 „	20	22	24	27	32	40	46	54	64
8·8	τ = 24 „	29	31	34	38	45	57	63	73	84
10·2	τ = 28 „	34	36	39	45	52	63	71	81	94
11·6	τ = 33 „	39	41	45	52	60	72	79	90	105
12·9	τ = 47 „	54	56	60	67	74	82	91	104	118
$V = \frac{dH}{d\tau}$ cm/sec =	0·390	0·320	0·300	0·290	0·255	0·230	0·182	0·179	0·158	0·140

2. 2 g Graphit in 50 cm³ Benzol + norm. Heptylsäure.

H in Zentimeter	c Mol/Liter · 10³							
	0 reines Benzol	7·1	17·6	45·9	88·2	140	207	
3·2	τ = 10 sec	13·5	16	19	24	27	31	Verhältnis der äquivalenten Teilchengrösse ohne (r_0, V_0) und mit Stabilisator bei minimaler Geschwindigkeit (r_m, V_m).
6·4	τ = 18 „	24	28	33	41	46	51	
9·6	τ = 28 „	35	40	47	59	66	70	
11·1	τ = 32 „	41	47	54	67	75	80	
12·6	τ = 36 „	46	53	62	77	85	92	
13·5	τ = 45 „	53	60	72	85	95	101	
V cm/sec =	0·370	0·300	0·260	0·230	0·180	0·170	0·160	$\frac{r_0}{r_m} = \sqrt{\frac{V_0}{V_m}} = \sqrt{2·25} = 1·5$

[1]) An der Oberfläche der $BaSO_4$-Teilchen konnte sich eine molekulare Schicht von Ba-Fettsalz bilden. Die Alkohole wirken jedoch auch ebenso stark stabilisierend. Octylalkohol z. B. stabilisiert sehr stark Fe_2O_3-Suspensionen in Benzol (nach unseren noch unveröffentlichten Messungen). [2]) Benzol (Merck, für kryoskop. Zwecke) wurde sorgfältig getrocknet und über Na abdestilliert. Fettsäuren waren reinste Kahlbaumsche Präparate. [3]) Essigsäure ruft keine merkliche V-Änderung hervor.

3. 2 g Graphit in 50 cm³ Benzol + Stearinsäure.

H in Zentimeter	c Mol/Liter · 10^3									
	0 reines Benzol	0·4	1·0	2·0	3·8	5·0	9·1	12·3	16·5	19·3
2·77	$\tau =$ 8 sec	10	12	14	16	19	25	33	40	53
5·55	$\tau =$ 15 „	18	20	23	28	32	40	48	60	75
8·33	$\tau =$ 22 „	27	30	34	39	45	55	65	80	98
9·70	$\tau =$ 26 „	32	35	40	46	52	64	74	90	110
11.1	$\tau =$ 31 „	37	40	45	52	58	72	83	100	120
12·2	$\tau =$ 50 „	55	58	63	67	75	85	95	112	135
V cm/sec =	0·390	0·320	0·290	0·260	0·230	0·215	0·180	0·165	0·133	0·125

4. Oleinsäure, siehe Fig. 1 und 3 (fast dieselbe Wirkung wie bei Stearinsäure):

$$\frac{r_0}{r_{\min}} = \sqrt{\frac{V_0}{V_{\min}}} = \sqrt{\frac{0{\cdot}410}{0{\cdot}055}} = \sqrt{7{\cdot}45} = 2{\cdot}73 \quad \text{(vgl. Tabelle 2).}$$

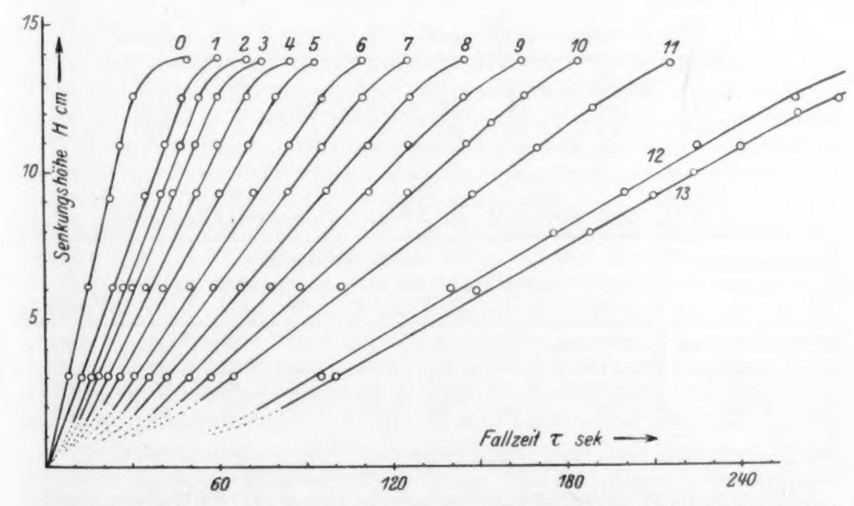


Fig. 1. Stabilisierung von Graphitsuspensionen in Benzol durch Oleinsäure (reinst, Kahlbaum) *0* reines Benzol, *1* $c = 0{\cdot}00127$ Mol/Liter, *2* $c = 0{\cdot}0025$, *3* $c = 0{\cdot}0038$, *4* $c = 0{\cdot}0064$, *5* $c = 0{\cdot}0094$, *6* $c = 0{\cdot}0128$, *7* $c = 0{\cdot}0191$, *8* $c = 0{\cdot}0251$, *9* $c = 0{\cdot}0315$, *10* $c = 0{\cdot}037$, *11* $c = 0{\cdot}044$, *12* $c = 0{\cdot}068$, *13* $c = 0{\cdot}099$.

B.

1. 4 g $BaSO_4$ in 50 cm^3 Benzol + norm. Buttersäure.

c Mol/L. · 10^3	H in Zentimeter						
	2·80	5·60	8·40	9·70	11·0	V cm/sec	
0	τ = 2·5 sec	4·8	7·0	9	13	1·17	(Sehr ausgeprägte Teilchenagglutinierung, noch viel stärker als bei Kohle in Wasser.) Beim Stabilisieren entsteht eine feinere Fraktion. $\frac{r_0}{r_m} = \sqrt{1{\cdot}75} = 1{\cdot}3$.
33	τ = 3·7 „	7·2	10	14	44	0·89	
66	τ = 4·6 „	8·7	12·5	20	—	0·70	
99	τ = 5·0 „	9·2	13·4	24·5	—	0·67	

2. 4 g $BaSO_4$[1]) in 50 cm^3 Benzol + Stearinsäure.

c Mol/L. · 10^3	H in Zentimeter						
	2·80	5·60	8·40	9·70	11·0	V cm/sec	
0	τ = 2·1 sec	4·1	6·2	—	22	1·4	$\frac{r_0}{r_m} = \sqrt{3{\cdot}5} = 1{\cdot}9$.
4	τ = 3·6 „	6·6	9·6	—	—	0·95	
7·7	τ = 5·5 „	9·5	13·2	22	—	0·73	
11·1	τ = 7·6 „	11·8	16·6	30	—	0·65	
16	τ = 10 „	16	22·3	45	—	0·45	
20	τ = 14 „	20·2	27·5	65	—	0·40	

3. 4 g $BaSO_4$ in 50 cm^3 Benzol + Oleinsäure.

c Mol/L. · 10^3	H in Zentimeter					
	2·80	5·75	8·60	10	11	12	V cm/sec
0	τ = 3 sec	5·2	7·5	8·5	—	12	1·24
10·7	τ = 6 „	12	18	50	130	—	0·50
14·2	τ = 7 „	13	26	85	—	—	0·48

C.

2 g SiO_2 (aus Silicagel) in 50 cm^3 Benzol + Oleinsäure.

c Mol/Liter · 10^3	H in Zentimeter							
	1·5	3·1	4·8	8·0	9·5	11	12·5	V cm/sec
0 (reines Benzol)	τ = 5·1 sec	11	17·5	29·5	37	42	50	0·260
3·19	τ = 7·0 „	15	22	38	44	51	58	0·215
7·97	τ = 9·0 „	18	27	46	54	62	70	0·180
15·94	τ = 12 „	22	32	53	63	75	85	0·160

D.

Die Sedimentationsgeschwindigkeit von hydrophober Kohle in Benzol blieb von grenzflächenaktiven Zusätzen völlig unabhängig (siehe weiter unten).

[1]) Ein anderes $BaSO_4$-Präparat (stärker ausgeprägte Autokoagulation).

Tabelle 2. **Stabilisierung wässeriger Graphitsuspensionen durch Farbstoffe** (**Eosin und Jod-Eosin**, *Na*-**Salze**[1]). c = Konzentration des Stabilisators, τ = Fallzeit in Minuten, H = Senkungshöhe (cm), $V = \frac{dH}{d\tau}$ in cm/sec[2]).

a) 2 g Graphit in 50 cm³ Wasser + Jod-Eosin.

C in Prozent $\cdot 10^{-4}$	Feinere Fraktion b. H in Zentimeter								
	2·7	3·5	5·5	8·3	9·7	11·1	12·5	V_b cm/sec	
0 reines Wasser	τ = 6·1	7·0	8·55	10·1	10·8	11·2	11·9	$31 \cdot 10^3$	
6	τ = 10·8	12·1	15·1	18·8	20·6	22·4	24·0	$13 \cdot 10^3$	Völlige Entfärbung der Flüssigkeit
11·9	τ = 17·9	19·8	23·0	27·1	29·0	31·1	33·6	$11{\cdot}5 \cdot 10^3$	desgl.
18·0	τ = 20·8	22·0	25·0	29·1	31·2	33·2	35·6	$10{\cdot}5 \cdot 10^3$	desgl.
30	τ = 24·0	25·8	30·0	35·7	38·9	41·4	44·2	$8{\cdot}2 \cdot 10^3$	desgl.
57	τ = 25·0	26·7	31·1	36·9	40·1	43·0	46·1	$7{\cdot}8 \cdot 10^3$	desgl.
83	τ = 25·5	27·6	32·3	39·0	42·0	45·0	48·0	$7{\cdot}5 \cdot 10^3$	Dispersionsmittel wenig gefärbt

[1]) Kristallisierte Präparate („Brit. Drug House"-Indicatoren).

[2]) Das Stabilisieren von wässerigen Graphit- und Kohlensuspensionen wird viel stärker ausgeprägt, wenn man zum Pulver zuerst eine konzentrierte Stabilisatorlösung hinzufügt, und darauf nach Schütteln bis zu einem gegebenen Volumen (z. B. 100 cm³) Wasser nachfüllt, was offenbar dadurch zu erklären ist, dass während der Existenzdauer einzelner Primärteilchen die Adsorption den der Endkonzentration entsprechenden Gleichgewichtswert nur dann erreichen kann, wenn sie vorher aus einer konzentrierteren Lösung vor sich geht. So haben wir z. B. eine sehr beständige Suspension aus 4 g Graphitpulver in 50 cm³ 0·25%iger Eosinlösung hergestellt. Die Stabilität ihrer feineren Fraktion wurde bei wiederholtem Ersatz der geklärten Flüssigkeit durch reines Wasser noch vergrössert (bis $V_m = 2{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ cm/sec, $2\,r_m = 0{\cdot}6\,\mu$, mikroskopisch bestimmte Teilchengrösse $2\,r = 0{\cdot}5$ bis $1\,\mu$ nur Primärteilchen), was offenbar durch die bei Hydrolyse entstandenen OH'-Ionen verursacht ist (dazu siehe S. Wosnessensky, Kolloid-Ztschr. **31**, 333. 1922). Dabei fand eine ausgeprägte Fraktionierung der Suspension statt (siehe weiter unten und Fig. 3b).

Die so stark stabilisierende Wirkung der Eosine kann nicht allein durch Hydrolyse, d. h. durch eine alkalische Reaktion des Mediums erklärt werden, obgleich $NaOH$ bei kleinem c ($\sim 10^{-5}$ bis 10^{-4} norm. nach unseren Messungen) eine bedeutende Stabilisierung hervorruft (siehe die Abhängigkeit V von c auf Fig. 3 und Tabelle 1 und 2).

Diese Versuche können auch für die Probleme des kolloiden Graphits von Interesse sein.

C in Prozent	Gröbere Fraktion a. H in Zentimeter							
	$H = 3{\cdot}50$	5·5	8·3	9·7	11·1	12·5	V_a cm/sec	
0 reines Wasser	$\tau = 2{\cdot}0$	2·8	3·3	3·5	3·9	—	$107 \cdot 10^{-3}$	
$6{\cdot}10^{-3}$	$\tau = 3{\cdot}3$	4·5	5·6	6·1	6·5	8·2	$95 \cdot 10^{-3}$	Völlige Entfärbung der Flüssigkeit
$11{\cdot}9 \cdot 10^{-4}$	$\tau = 4{\cdot}6$	6·1	7·1	8·0	8·5	9·9	$73 \cdot 10^{-3}$	desgl.
$18{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	$\tau = 5{\cdot}2$	6·6	8·1	9·0	9·9	—	$65 \cdot 10^{-3}$	desgl.
$30 \cdot 10^{-4}$	$\tau = 6{\cdot}3$	8·0	10·1	11·2	13·0	13·0	$50 \cdot 10^{-3}$	desgl.
$57 \cdot 10^{-4}$	$\tau = 7{\cdot}1$	9·0	11·0	12·0	12·9	14·2	$47 \cdot 10^{-3}$	desgl.
$83 \cdot 10^{-4}$	—	10·5	13·1	15·0	16·2	17·7	$33 \cdot 10^{-3}$	Dispersionsmittel wenig gefärbt

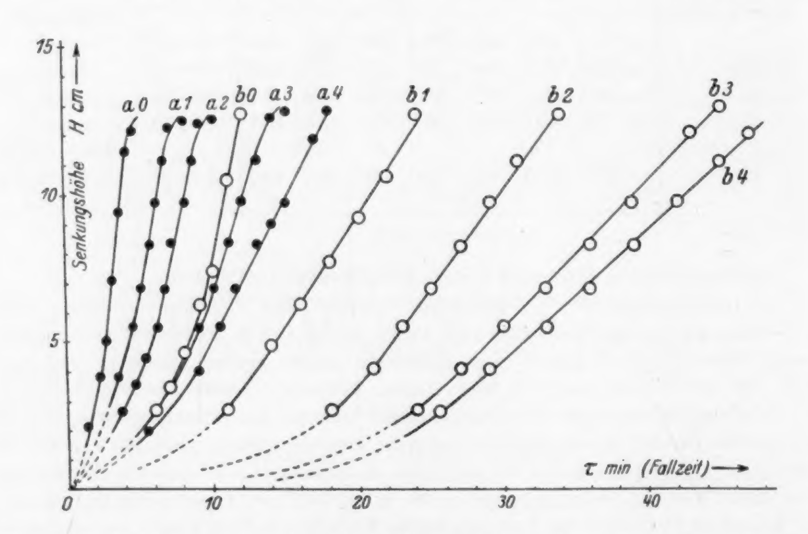


Fig. 2. Stabilisierung wässeriger Graphitsuspensionen durch Jodeosin. *a0*: $c = 0$, *a1*: $c = 6 \cdot 10^{-4}\%$, *a2*: $c = 11{\cdot}9 \cdot 10^{-4}\%$, *a3*: $c = 57 \cdot 10^{-4}\%$, *a4*: $c = 83 \cdot 10^{-4}\%$ (gröbere Fraktion). *b0*: $c = 0$, *b1*: $c = 6 \cdot 10^{-4}\%$, *b2*: $c = 11{\cdot}9 \cdot 10^{-4}\%$, *b3*: $c = 30 \cdot 10^{-4}\%$, *b4*: $c = 83 \cdot 10^{-4}\%$ (feinere Fraktion).

Weitere c-Zunahme rief keine merkliche V-Änderungen hervor. Verhältnis der äquivalenten Teilchengrösse ohne (r_0, V_0) und mit Stabilisator bei minimaler Geschwindigkeit (r_m, V_m) (für die feinere Fraktion):

$$\frac{r_0}{r_m} = \sqrt{\frac{V_0}{V_m}} = \sqrt{4{\cdot}13} = 2{\cdot}03.$$

b) Eosin. 4 g Graphit in 50 cm³ Wasser + Eosin.

C in Proz.	τ in Minuten					
	6	12	22	30	V cm/sec	
0	H = 12·0	25·5	30·5 cm	—	$38{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$	reines Wasser
$2{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$	H = 4·28	11·0	23·5 „	31·5 cm	$19{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$	
$2{\cdot}28 \cdot 10^{-2}$	H = 3·64	9·56	19·4 „	27·0 „	$17{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$	
$2{\cdot}9 \cdot 10^{-2}$	H = 3·46	9·10	18·4 „	26·2 „	$16{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$	
$24{\cdot}6 \cdot 10^{-2}$	H = —	4·8	12·0 „	16·2 „	$10{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$	

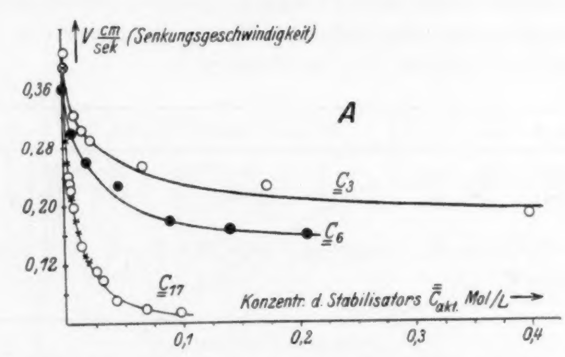


Fig. 3 A. Senkungsgeschwindigkeit (V) in Abhängigkeit von der Konzentration des Stabilisators (Graphitsuspensionen in Benzol). c_3 norm. Buttersäure. c_6 norm. Heptylsäure, c_{17} Stearinsäure (×) und Oleinsäure (○).

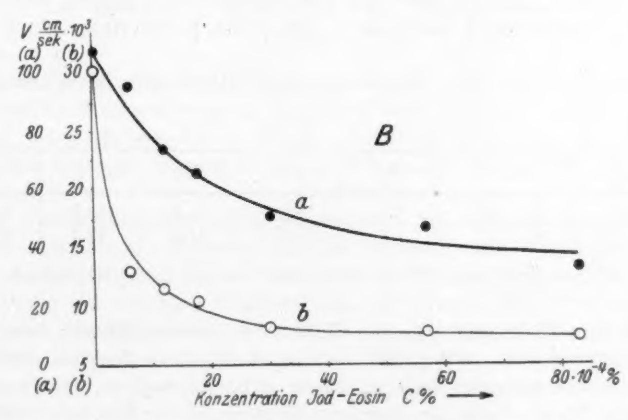


Fig. 3 B. V (c) für wässerige Graphitsuspensionen + Jodeosin, a gröbere, b feinere Fraktion.

Tabelle 3. Stabilisierung wässeriger Kohlensuspensionen durch Farbstoffe.

A. Farbstoffe mit bedeutender Grenzflächenfestigkeit, welche schaumbildende und emulgierende Eigenschaften besitzen, zeigten auch hier eine ausgeprägt stabilisierende Wirkung[1]). Es wurden untersucht und zeigten einen starken Effekt: 1. Formylviolett, 2. Methylviolett, 3. Säureviolett, 4. Eosine, 5. Alizarinsulfosäure und ihre Salze. Hier führen wir nur wenige Beispiele an[2]) (siehe Fig. 4).

1. Formylviolett (BS 4 Bayer). Starke Schutzwirkung und Fraktionierung in Anwesenheit von H_2SO_4 (10^{-3} norm.); Suspension von Blutkohle in Wasser (5 g in 90 cm³).

Reines Wasser			Reines Wasser + H_2SO_4 ($c = 1 \cdot 10^{-3}$ norm.)					
$\tau = 2{\cdot}5$ $H = 8{\cdot}0$	5·5 14·3	18 min 15·1 cm	$\tau = 1$ $H = 3{\cdot}6$	3 12·4	5 14	15 14·2	30 14·5	V cm/sec $80 \cdot 10^{-3}$

$44 \cdot 10^{-3}$% Formylviolettlösung + H_2SO_4 ($c = 1 \cdot 10^{-3}$ norm.) (stark saure Reaktion).

a) Gröbere Fraktion						
$\tau = 3$ $H = 7{\cdot}8$	5 12·4	8 14·8	10 15·2	20 15·6	30 min 15·8 cm	V cm/sec $47 \cdot 10^{-3}$

b) Feinere Fraktion					
$\tau = 40$ $H = 3{\cdot}4$	50 4·2	60 4·8	70 5·2	90 5·7	V cm/sec $0{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$

2. Methylviolett. Suspension von Blutkohle in Wasser (3 g in 100 cm³).

C in Prozent	$\tau = 60$	80	120	200	240 sec	V cm/sec
0 reines Wasser	$H = 3{\cdot}6$	5·4	8·8	14·6	15·9	$81 \cdot 10^{-3}$
0·05	$H = 2{\cdot}2$	3·6	6·5	11·6	13·4	$67 \cdot 10^{-3}$*

* Gröbere Fraktion; feinere setzt sich wie bei Formylviolett ab.

[1]) Die Grenzflächenaktivität von Farbstoffen (Eosine, Kristall- bzw. Formylviolett, Nachtblau und andere) ist von uns an flüssigen Trennungsflächen (wie Wasser—Benzol) untersucht worden. Siehe z. B. Rehbinder, Biochem. Ztschr. **187**, 19. 1927, Efimow und Rehbinder, Biochem. Ztschr. **211**, 154. 1929. Siehe auch N. Okuneff, Biochem. Ztschr. **187**, 37. 1927. [2]) Die stabilisierenden Eigenschaften der Farbstoffe werden von uns in einer speziellen Mitteilung behandelt.

B. Bei Tributyrin in Wasser haben wir eine sensibilisierende Wirkung auf Kohlensuspensionen gefunden; *i*-Amylalkohol rief nur undeutliche Änderungen von V hervor.

Wässerige SiO_2-Suspensionen[1]) zeigten bei Campher und Heptylalkohol eine undeutliche Stabilisierung. Eine merkliche Stabilisierung durch organische Basen (Pyridin, Anilin), die wir gefunden haben, kann wahrscheinlich auf eine alkalische Reaktion des Mediums zurückgeführt werden. Auch $BaSO_4$ wird in Wasser durch Jod-Eosin nicht stabilisiert[2]) (sehr schwache Adsorption)[3]).

c bedeutet in allen Tabellen und Figuren die Konzentration des Stabilisators vor der Adsorption. Die Adsorption grenzflächenaktiver

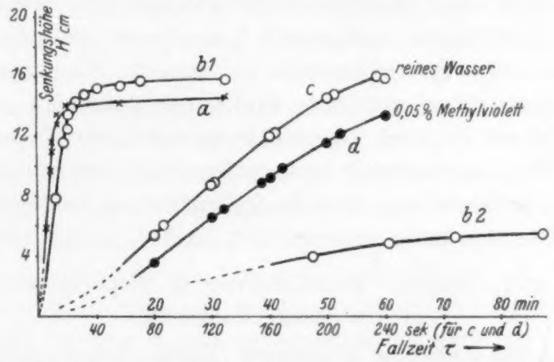


Fig. 4. Stabilisierung von wässerigen Kohlensuspensionen durch Farbstoffe. a reines Wasser + H_2SO_4 (c = 0·0001 norm.), $b1$ Formylviolettlösung 0·044% + H_2SO_4 (c = 0·001 norm.) gröbere Fraktion, $b2$ dasselbe, feinere Fraktion. c reines Wasser (andere Probe, untere Abszissenteilung), d dasselbe + 0·05% Methylviolett.

---

[1]) Infusorerde, gereinigt (Kahlbaum).

[2]) Jodeosin ruft eine teilweise Flotation der $BaSO_4$-Teilchen in Wasser hervor, und bewirkt ein Aufhören der in reinem Wasser stattfindenden Flotation des Graphits. Dies steht in völligem Einklang mit unserer Theorie der Flotationsbeeinflussungen (siehe P. Rehbinder, VI. Physiker-Kongress in Moskau 1928; Theorie der Flotationserscheinungen, Staatsverlag, Moskau, im Druck): Wenn vorher keine Flotation stattgefunden hat, so müssen grenzflächenaktive Zusätze eine solche hervorrufen; bei schon vorhandener Flotation wirken diese Zusätze hemmend, da sie den absoluten Wert der „Benetzbarkeit" $|B|$ stets vermindern.

[3]) Saponin stabilisiert nach unseren Messungen schon bei sehr kleinen c wässerige Kohlensuspensionen. Die waschende Wirkung von Schutzkolloiden und grenzflächenaktiven Stoffen sogar in molekular-dispersem Zustand kann man durch eine verbesserte Benetzung der Russteilchen und durch ihre Stabilisierung erklären (siehe Spring, Kolloid-Ztschr. 4, 161. 1909. 11, 109. 1910. Reychler, Kolloid-Ztschr. 12, 278. 1912).

Stoffe an Suspensionsteilchen wurde durch direkte Messungen geprüft[1]). Diese sind nach J. TRAUBE mit Hilfe von Oberflächenspannungsmessungen (im Falle wässeriger Suspensionen an der Grenzfläche Dispersionsmittel—Luft [Dampf], für die Adsorption aus Benzol aber, an der Grenzfläche mit reinem Wasser bzw. wässerigen $NaOH$-Lösungen) mit dem Apparat von REHBINDER nach der Blasen- bzw. Tropfendruckmethode bestimmt[2]). Die Adsorption von Farbstoffen wurde calorimetrisch gemessen.

Bei Stabilisierung ungenügend homogenisierter Suspensionen durch grenzflächenaktive Stoffe findet stets ein ausgeprägtes Fraktionieren statt; grössere Teilchen und schon gebildete Teilchenkomplexe setzen sich auch ohne Stabilisator ab; kleinere Primärteilchen aber, welche ohne Stabilisator meistenteils koagulieren, sedimentieren jetzt entsprechend ihrem Radius langsam und einzeln, die Suspension wird in zwei ziemlich scharf getrennte Fraktionen geteilt[3]).

Solche kleine Zugaben konnten keine merkliche Viscositätsänderungen des Dispersionsmittels hervorrufen; sehr anschaulich wird das auch dadurch nachgewiesen, dass die Sedimentation der Kohle in Benzol von diesen Zugaben ganz unbeeinflusst bleibt[4]) (siehe weiter unten).

Schlussfolgerungen. Stabilisierung in Dispersionsmitteln verschiedener Polarität.

Da die Stabilisierung wässeriger Suspensionen stets eine genügende Grenzflächenfestigkeit des grenzflächenaktiven Stabilisators erfordert[5]), kann man in der Tat einen allmählichen Übergang von

[1]) Diesbezügliche Messungen, wie auch eine detailliertere Untersuchung der stabilisierenden Eigenschaften in homologen Reihen (siehe Tabelle 1 und Fig. 3) sollen in einer weiteren Arbeit von Fr. E. WENSTRÖM behandelt werden. [2]) Siehe z. B. REHBINDER, Biochem. Ztschr. **187**, 19. 1927. Z. physikal. Chem. **121**, 103. 1926. **127**, 163. 1927. J. exper. Biol. u. Med. Moskau (IV) **14**, 939. 1927 (russisch, Beschreibung des Apparats). Unsere Stabilisatoren erwiesen sich nach unseren σ-Messungen auch an Trennungsflächen wie Wasser—Benzol, wässerige Lösung—Luft grösstenteils als grenzflächenaktiv. [3]) Die sehr scharfe obere Grenze, mit welcher sich eine Suspension von 4 g Kohle (Graphit) in 50 bis 100 cm³ Wasser oder von 2 g Fe_2O_3 in 50 cm³ Benzol absetzt, wird bei Stabilisierung (schon bei geringsten c) etwas verwischt, was ein sicheres Zeichen der Stabilisierung ist. [4]) Die Bildung einer orientierten Adsorptionsschicht kann auch die Senkungsgeschwindigkeit eines gegebenen Teilchens beeinflussen. Dieser Einfluss ist aber viel weniger ausgeprägt, als die durch grenzflächenaktive Häutchen bedingte Hemmung der Agglutinierung. [5]) Es sind auch parallele Messungen der Grenzflächenfestigkeit von Adsorptionsschichten solcher Stabilisatoren ausgeführt worden (an den Trennungsflächen Wasser—Benzol und Wasser—Luft).

Sensibilisierung (kleine Häutchenfestigkeit) zu Stabilisierung (wie bei Schutzkolloiden) wahrnehmen.

Das Verhalten hydrophober und hydrophiler Suspensionen in Wasser und in Benzol kann durch unsere Vorstellungen von den Polaritätsunterschieden[1]) erklärt werden. In gleicher Art erklären wir auch unsere Ergebnisse, die wir bereits bei Untersuchung von Benetzungswärmen hydrophober bzw. hydrophiler Pulver [Rehbinder und Krajuschkina[2])] und von Adsorptionswärmen in Lösungen, wie auch bei Untersuchung von Flotationsbeeinflussungen [Rehbinder und Taubmann[3])] erhalten haben. An der Trennungsfläche Pulver—Wasser hat man für hydrophobe Teilchen einen grösseren Polaritätsunterschied, d. h. eine grössere Grenzflächenenergie (σ_{1W}) als für hydrophile Teilchen (σ_{2W}): $\sigma_{1W} > \sigma_{2W}$. Demnach zeigt sich zwischen hydrophoben Teilchen in Wasser ein viel ausgeprägteres Zusammenballen, als zwischen hydrophilen; letztere zeigen zum Wasser eine grössere Molekularattraktion als zueinander; sie sind von Hydratationshüllen in gewisser Weise „geschützt". Den umgekehrten Fall haben wir in unpolaren organischen Flüssigkeiten (Hexan, Benzol); an der Grenze feste Teilchen—Benzol zeigen hydrophobe Teilchen eine kleinere Grenzflächenenergie als hydrophile ($\sigma_{1B} < \sigma_{2B}$). Demnach müssen hydrophobe Suspensionen in Wasser, hydrophile aber in Benzol eine stärkere Autokoagulation aufweisen.

Da die Adsorption eines grenzflächenaktiven Stoffes hauptsächlich an der Trennungsfläche mit dem grössten Polaritätsunterschied (mit dem grössten Anfangswert σ_0) stattfindet[4]), so müssen grenzflächenaktive Stabilisatoren in Wasser hydrophobe Suspensionen stabilisieren (Kohle), in Benzol aber hauptsächlich hydrophile ($BaSO_4$, SiO_2)[5]). Alle diese Verhältnisse haben unsere Messungen der Sedi-

---

[1]) Rehbinder, Z. physikal. Chem. **129**, 161. 1927. Siehe auch W. Semenchenko, Z. physikal. Chem. **129**, 178. 1927. [2]) Krajuschkina, loc. cit. [3]) Rehbinder, VI. Physiker-Kongress in Moskau 1928. [4]) Siehe z. B. Berl und Wachendorff, Kolloid-Ztschr. **36**, 36. 1925. Rehbinder und Krajuschkina, Z. physikal. Chem. (A) **142**, 282. 1929 (Benetzungswärmen von Pulvern mit Lösungen grenzflächenaktiver Stoffe und Adsorptionswärmen in Lösungen). [5]) Die Grenzflächenaktivität und die Orientierung grenzflächenaktiver Moleküle wird durch den Polaritätsunterschied an der Trennungsfläche, wie auch durch das Vorzeichen dieses Unterschieds bestimmt (siehe Rehbinder, Grenzflächenaktivität und Dielektrizitätskonstante, Z. physikal. Chem. **129**, 163. 1927). Beim Übergang von hydrophilen Teilchen zu hydrophoben findet nämlich eine umgekehrte Orientierung statt, wie das bei einer Phasenumkehr in Emulsionen der Fall ist.

mentationsgeschwindigkeit, wie auch direkte mikroskopische Bestimmungen der Teilchengrösse bestätigt.

Die typisch hydrophobe Kohle (gereinigte Blutkohle) liess sich in Benzol nicht stabilisieren. Graphit bildet seiner Polarität nach einen Übergang von hydrophoben zu hydrophilen Pulvern[1]) und kann sowohl in Wasser (siehe Tabelle 2, Fig. 2 und 3), wie auch in Benzol (siehe Tabelle 1, Fig. 1 und 3) leicht stabilisiert werden.

Die Stabilisierung von Suspensionen in Benzol lässt sich kaum durch die Festigkeit der Adsorptionsschichten erklären; die Stabilisierung ist hier offenbar elektrischer Natur und hängt, wie wir glauben, von einer Zunahme der Dielektrizitätskonstante in der Schicht orientierter polarer Moleküle, d. h. von der Vergrösserung der Teilchenladung ab; diese Erscheinung ist der Sensibilisierung von wässerigen Suspensionen direkt entgegengesetzt[2]). Bei Zunahme der Polarität (d. h. der Dielektrizitätskonstante) des Dispersionsmittels (beim Übergang von Benzol zu Alkohol und Wasser) geht eine solche „elektrische Stabilisierung“ in eine Sensibilisierung über, wie das unsere weiteren Versuche zeigen. Bei Stabilisatoren aber mit genügender Grenzflächenfestigkeit und bei hydrophoben Pulvern nimmt der Effekt der mechanischen Stabilisierung mit einer Polaritätszunahme des Dispersionsmittels zu.

Die den Adsorptionsisothermen sehr ähnlichen $V(c)$-Kurven (Fig. 3) zeigen, dass V, d. h. auch die Teilchengrösse r mit c abnimmt und einem minimalen Wert (V_m, r_m, Stabilitätsmaximum) zustrebt. V_m entspricht der Adsorptionsgrenze Γ_∞.

Beim Vergleich des „Stabilisierungsvermögens“ $\left(-\frac{dV}{dc}\right)$ für verschiedene aktive Homologe konnten wir [und besonders deutlich für

[1]) Das haben auch unsere Messungen der Benetzungswärmen von Pulvern mit Wasser (q_1) und mit Benzol (Hexan) (q_2) bestätigt; das Verhältnis $\frac{q_1}{q_2} = \beta$ kann auch als Mass der Hydrophobie ($\beta < 1$) bzw. Hydrophilie ($\beta > 1$) dienen; für Kohle haben wir gefunden $\beta = 0{\cdot}35$, für SiO_2 $\beta \sim 2$, für Graphit jedoch (Fr. Lipetz und Fr. Rimskaja) $\beta = 0{\cdot}94$ (siehe Rehbinder und Krajuschkina, loc. cit.).

[2]) Die interessanten Untersuchungen von Herrn Talmud (erscheint im Druck) zeigen im Einklang mit diesen Betrachtungen, dass hydrophile Pulver in wasserhaltigem Benzol (sie werden dann mit Wasser umhüllt und bilden gewissermassen eine Emulsion H_2O—Benzol) noch viel stärkere Autokoagulation aufweisen, als in trockenem Benzol. Auf die Kohlenteilchen blieb der Wassergehalt ohne Einfluss.

Graphit in Benzol + Fettsäuren[1])] auch hier die TRAUBEsche Regel beobachten: Höhere Homologen stabilisieren immer stärker, und die Konzentrationen, welche eine gleiche Absetzgeschwindigkeitsabnahme ΔV hervorriefen, waren folgende (siehe Fig. 3, Graphit in Benzol):

ΔV cm/sec	Konzentrationen c Mol/Liter		c_3 (Buttersäure)
	c_{17} (Stearin- bzw. Oleinsäure)	c_6 (Heptylsäure)	
0·15	$4 \cdot 10^{-3}$	$55 \cdot 10^{-3}$	$113 \cdot 10^{-3}$
0·20	$7 \cdot 10^{-3}$	$165 \cdot 10^{-3}$	$385 \cdot 10^{-3}$

Für $\beta = \left(\frac{c_n}{c_{n+1}}\right)_{\Delta V}$ finden wir $\left(\beta = \sqrt[m]{\frac{c_n}{c_{n+m}}}\right)$:

Bei $\Delta V = 0{\cdot}15$, $\beta_{c_6/c_{17}} = \sqrt[11]{\frac{55}{4}} = 1{\cdot}27$, $\beta_{c_3/c_6} = \sqrt[3]{\frac{113}{55}} = 1{\cdot}27$.

Bei $\Delta V = 0{\cdot}20$, $\beta_{c_6/c_{17}} = \sqrt[11]{\frac{165}{7}} = 1{\cdot}33$, $\beta_{c_3/c_6} = \sqrt[3]{\frac{385}{165}} = 1{\cdot}33$.

In unseren Messungen vergrössern grenzflächenaktive Stabilisatoren das Volumen des Niederschlags (in $BaSO_4$-Suspensionen in Benzol sehr bedeutend); dieser wird dabei viel lockerer, als fände eine „Quellung" statt. So haben wir z. B. ($BaSO_4$ in Benzol + Oleinsäure)[2]):

$c_{\text{Oleinsäure}} = 0$	0·0042	0·0107	0·0142 Mol/Liter
Bei $\tau = 30$ Min., $\bar{\bar{v}} = 9{\cdot}0$	11·0	13·0	14·0 cm³, $\Delta\bar{\bar{v}} = 5{\cdot}0$ cm³
Bei $\tau = 48$ Std., $\bar{\bar{v}} = 8{\cdot}5$	—	—	12·5 cm³, $\Delta\bar{\bar{v}} = 4{\cdot}0^3$

Zusammenfassung.

1. Es ist die durch Adsorptionsschichten grenzflächenaktiver Stoffe bedingte Stabilisierung von Suspensionen hydrophober und hydrophiler Pulver gemessen worden.

---

[1]) Bei hydrophilen Pulvern in Benzol könnte man eine Umkehr der TRAUBEschen Regel erwarten, wie das bei Adsorption aus Benzol an der Grenzfläche Wasser—Benzol der Fall ist (siehe REHBINDER, Z. physikal. Chem. **129**, 173. 1927. Biochem. Ztschr. **187**, 19. 1927; ferner B. NEKRASSOW, Z. physikal. Chem. **136**, 18. 1928). Das zu zeigen, ist uns jedoch noch nicht gelungen.

[2]) Dasselbe fanden wir für wässerige SiO_2 (Infusoerde)-Suspensionen, welche mit einem grenzflächenaktiven Zusatz (Heptylalkohol, Pyridin) einen viel lockeren Niederschlag als in reinem Wasser bildeten.

2. In Wasser zeigen hydrophobe Pulver (Kohle, Graphit) eine viel ausgeprägtere Agglutinierung als hydrophile, und werden durch grenzflächenaktive Stoffe *mit genügender Häutchenfestigkeit stabilisiert*. Mit abnehmender Grenzflächenfestigkeit geht die Stabilisierung in die Freundlichsche Sensibilisierung über. Hydrophile Pulver können in Wasser fast gar nicht stabilisiert werden.

3. In Benzol agglutinieren vorwiegend hydrophile Pulver und werden mit *polaren* grenzflächenaktiven Stoffen leicht stabilisiert. Die typisch hydrophobe Kohle aber kann in Benzol nicht stabilisiert werden. Diese Erscheinungen lassen sich durch Grenzflächenenergie und Polaritätsunterschiede erklären, und stimmen mit unseren Messungen der Adsorptionswärmen in Lösungen gut überein, wie auch damit, dass hydrophobe Pulver aus Wasser, hydrophile aber aus unpolaren organischen Flüssigkeiten stärker adsorbieren.

4. Die Stabilisierung von Benzolsuspensionen kann durch eine Erhöhung der Dielektrizitätskonstante in der Adsorptionsschicht (Zunahme der Teilchenladung) erklärt werden. Bei Polaritätszunahme des Dispersionsmittels geht dieser Effekt in eine Sensibilisierung über.

5. Bei Konzentrationszunahme des Stabilisators nimmt die Sedimentationsgeschwindigkeit (d. h. der mittlere Teilchenradius) ab und strebt einem, der Adsorptionsgrenze Γ_∞ entsprechenden minimalen Wert $V_m(r_0)$ zu.

6. Höhere Homologe stabilisieren viel stärker als niedrige (Graphitsuspensionen in Benzol und homologe Fettsäuren, Traubesche Reihe).

7. In stabilisierten wässerigen Suspensionen (Graphit + Eosin, Kohle + Formylviolett) findet ein viel schärfer ausgeprägtes Fraktionieren der Suspension statt als ohne Stabilisator.

8. Grenzflächenaktive Stabilisatoren rufen eine „Quellung“ des Sedimentationsniederschlags hervor (besonders bei $BaSO_4$ in Benzol). Das Niederschlagsvolumen wird hierbei stark vergrössert.

Moskau, Institut für Physik und Biophysik.
Frühjahr 1928 — September 1929.

Bücherschau.

Technische Elektrochemie, von Prof. Dr. Kurt Arndt. XV + 708 Seiten mit 438 Abbildungen. Ferdinand Enke, Stuttgart 1929. Preis geh. M. 52.—, geb. M. 55.—.

Ein eigenartiges Missgeschick hat bisher das Erscheinen eines brauchbaren Lehrbuchs der technischen Elektrochemie verhindert. Grube hat vor 8 Jahren den ersten Teil einer Elektrochemie herausgegeben, dem der zweite bald folgen sollte, er kam nicht. Creighton und Fink veröffentlichten 1924 den ersten theoretischen Band einer zweibändig geplanten Elektrochemie, aber auch von diesem Werke ist der zweite, technische Band bis heute nicht erschienen. Die technische Elektrochemie von Askenasy kann zum Vergleich nicht herangezogen werden, da sie eine Sammlung von Monographien darstellt, die eine erschöpfende Übersicht über das Gesamtgebiet zu geben nicht einmal erstrebt. In dieser Situation hat sich Billiter entschlossen, dem vierten Band seiner „Elektrochemischen Verfahren der chemischen Grossindustrie“, dessen erster Band schon im Jahre 1909 erschienen ist, den Titel „Technische Elektrochemie“ zu geben. Da der erste Band indessen veraltet ist, so gibt auch dieses Werk keinen Überblick über den heutigen Stand dieser Wissenschaft. Man ist daher dem Verfasser zu Dank verpflichtet, dass er das vorliegende Werk in einem Gusse geschaffen hat, und darf bei der grossen Ausdehnung des behandelten Gebiets nicht verlangen, dass es in allen Teilen gleichmässig durchgearbeitet ist. Dazu würden die Kräfte eines einzelnen heute kaum mehr ausreichen. Im grossen und ganzen muss das Ergebnis als voll befriedigend bezeichnet werden, soweit es sich um die Beschreibung der technischen Apparaturen, des Arbeitsgangs und der analytischen Methoden handelt. Die eingestreuten theoretischen Bemerkungen sind zu dürftig, um dem Sachkundigen etwas Neues bieten und zu sehr aus dem Zusammenhang herausgerissen, um den Anfänger in die Elektrochemie einführen zu können. Das Gesamtwerk zerfällt in neun Teile, deren Aufeinanderfolge nicht ganz zweckmässig erscheint, nämlich Erzeugung und Messung der elektrischen Energie (43 Seiten), Elektrothermie (166 Seiten), Schmelzelektrolyse (73 Seiten), Elektrometallurgie wässeriger Lösungen (72 Seiten), Galvanotechnik (76 Seiten), Alkalichloridelektrolyse (55 Seiten), Elektrolyse anderer wässeriger Lösungen (68 Seiten), Galvanische Elemente und Akkumulatoren (107 Seiten), Umwandlung von Gasen (38 Seiten). Erschöpfend oder sogar zu breit sind diejenigen Gebiete dargestellt, mit denen sich der Verfasser selbst beschäftigt hat, wie z. B. elektrothermische Prozesse und Trockenelemente, während andere, wie die Alkalichloridelektrolyse und Bleiakkumulatoren, verhältnismässig zu kurz abgehandelt sind. Dankbar ist zu begrüssen, dass es dem Verfasser in vielen Fällen auch gelungen ist, sonst schwer erhältliche wirtschaftliche Zahlenangaben zu machen.

Es wird oft darüber geklagt, dass besonders in Deutschland viele überflüssige Bücher geschrieben werden. Deshalb ist es besonders erfreulich, wenn ein solches Werk, wie das vorliegende, erscheint, das eine von allen auf diesem Gebiet Tätigen als störend empfundene Lücke schliesst. Studenten, Technikern und Lehrern der Elektrochemie wird das Buch in gleicher Weise herzlich willkommen sein. Schon aus diesem Grunde wird es trotz des bedauerlich hohen Preises von 1.18 Mark pro Bogen sicherlich im In- und Auslande bald eine weite Verbreitung finden.

Riesenfeld.

Der Aufbau der chemischen Verbindungen (Molekülbau), von Dr. Robert Müller, a. o. Prof. an der Universität Graz. Band XXX der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Ferdinand Enke, Stuttgart 1928. Preis geb. M. 15.—.

Die Beschäftigung mit der Welt der Moleküle und den Kräften, die zur Bildung derselben führen und ihren Zusammenhalt, ihre Konstitution usw. bedingen, hat durch die beispiellose Entwicklung der Atomphysik eine mächtige Anregung erfahren. Nicht nur die Chemiker, sondern auch die Physiker widmen sich in grosser Zahl der Erforschung dieser Probleme, so dass also von den verschiedensten Seiten reichhaltigstes Material beigetragen wird. In diese verwirrende Fülle Ordnung zu bringen und so vor allem dem Chemiker die Möglichkeit zu geben zu erkennen, was von den Ergebnissen belangvoll ist und wo die chemische Erfahrung fördernd die Wege ebnen kann, das war das Ziel des Verfassers. Es ist natürlich unmöglich, eine derartig unfertige Materie, die noch so stark im Fluss ist, irgendwie in abschliessender Form zu behandeln. Verfasser hat sich daher auch mit Recht darauf beschränkt, im wesentlichen nur anregend zu wirken und das nur zu oft Bedingte in den modernen Auffassungen gebührend zu betonen.

Einleitend wird der Bau der Atome und die bisherige Anschauung über die chemische Bindung skizziert, hierauf folgen die Ionen (Kossel, Grimm), ihre Deformation und anschliessend die Atombindung (Lewis usw.). Auch die halbpolare Bindung (Frank) wird kurz erwähnt, und darauf noch eingehender die mannigfachen Valenzäusserungen organischer Verbindungen (Radikale, Molekülverbindungen, hochmolekulare Stoffe) behandelt. Gerade hier ist noch vieles sehr problematisch — man denke an die total divergierenden Ansichten, z. B. über die hochaggregierten Kohlenhydrate; auch die Borhydride, deren Formulierung mit fünfwertigem Bor doch sehr gewagt ist. Betrachtungen der Farbe als Funktion des Molekülbaues, der Metalle und Lösungen (Dipole) beschliessen die Übersicht, die durch ein reiches Literaturverzeichnis ergänzt wird. *Fr. Hein.*

Abridged Scientific Publications from the Kodak Research Laboratories. Bd. XII. Eastman Kodak Company 1928.

Die aus dem Jahre 1928 stammenden Veröffentlichungen der photographischen Laboratorien der Eastman-Kodak-Gesellschaft, die auch in den Fachzeitschriften (in Deutschland vorzugsweise „Filmtechnik", „Kinotechnik", „Photographische Industrie") erfolgt sind, wurden in diesem 265 Seiten starken Bande, wie es Brauch der Eastman-Kodak-Gesellschaft ist, noch einmal in verkürzter Form zusammengestellt. Von den 39 Einzelarbeiten befassen sich etwa 12 mit Themen aus der photographisch-technischen Praxis. Die übrigen stehen naturgemäss ebenfalls in mehr oder minder enger Beziehung zu Problemstellungen der Photographie, bringen jedoch auch manches rein wissenschaftlich Interessante, so vor allem Arbeiten von Sheppard, Nietz, Silberstein u. a. m. *G. Heymer* (Dessau).
